



Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Departamento de estudios de posgrado unidad Monterrey

Tesis:

"Síntesis de nanomateriales óxido magnético-TiO₂ por estrategias del método de reacción en microemulsión aceite-en-agua y su evaluación fotocatalítica en la producción de H₂"

Presentada por:

M.C. Arturo Adrián Rodríguez Rodríguez

Para obtener el grado de Doctor en Ciencia de los Materiales

Dirigida por:

Dra. Margarita Sánchez Domínguez

Dr. Eduardo Martínez Guerra

Marzo 2018

Índice general

1. Antecedentes	4
1.1. Nanomateriales	4
1.2. Fotocatálisis	7
1.2.1. Producción fotocatalítica de hidrógeno: water-splitting	10
1.3. Óxido de titanio (TiO ₂)	13
1.4. Ferritas espinela (MFe ₂ O ₄)	17
1.5. Nanomateriales híbridos: óxido magnético-fotocatalizador	21
1.6. Microemulsiones	27
1.6.1. Microemulsiones aceite-en-agua como medio de reacción	28
2. Objetivos e hipótesis	30
2.1. Objetivo general	30
2.2. Objetivos particulares	30
2.3. Hipótesis	31
3. Desarrollo experimental	32
3.1. Reactivos, materiales y equipos	32
3.1.1. Síntesis de nanomateriales por microemulsión	32
3.1.2. Evaluación fotocatalítica (producción de H ₂ por water-splitting)	33
3.2. Metodología	34
3.2.1. Síntesis de nanomateriales	34
3.2.1.1. Nanomateriales simples: un componente	34
3.2.1.2. Nanomateriales híbridos: dos componentes	37
3.2.2. Producción fotocatalítica de H ₂ por water-splitting	39
3.3. Caracterización de los sistemas de microemulsión	40
3.3.1. Conductividad eléctrica y comportamiento fásico	40

3.4.	Caracterización de los nanomateriales simples e híbridos	40
3.4.1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	40
3.4.2.	Difracción de rayos X (XRD)	41
3.4.3.	Microscopía electrónica	41
3.4.4.	Propiedades texturales	41
3.4.5.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	42
3.4.6.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	42
3.4.7.	Propiedades magnéticas	42
4.	Resultados	43
4.1.	Síntesis de nanomateriales simples MFO y TiO ₂	43
4.1.1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	46
4.1.2.	Difracción de rayos X (XRD)	49
4.1.3.	Microscopía electrónica	54
4.1.4.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) modalidad STEM	58
4.1.5.	Composición química superficial	61
4.1.6.	Propiedades texturales	66
4.1.7.	Propiedades ópticas	69
4.1.8.	Propiedades magnéticas	72
4.1.9.	Evaluación fotocatalítica: producción de H ₂ por water-splitting . . .	76
4.1.10.	Estabilidad de los nanomateriales simples	82
4.1.11.	Relación caracterización - desempeño fotocatalítico	84
4.2.	Nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂	87
4.2.1.	Estrategias de síntesis impregnación y semilla	87
4.2.2.	Difracción de rayos X (XRD)	89
4.2.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	95
4.2.4.	Microscopía electrónica de transmisión HRTEM modalidad STEM .	97
4.2.5.	Propiedades ópticas	101
4.2.6.	Propiedades magnéticas	103
4.2.7.	Propiedades texturales	105
4.2.8.	Composición química superficial	107
4.2.9.	Evaluación fotocatalítica: producción de H ₂ por water-splitting . . .	110

4.3. Nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95	112
4.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	112
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	114
4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) modalidad STEM	116
4.3.4. Propiedades texturales	118
4.3.5. Propiedades ópticas	120
4.3.6. Propiedades magnéticas	122
4.3.7. Composición química superficial	124
4.3.8. Evaluación fotocatalítica: producción de H ₂ por water-splitting . . .	127
4.3.9. Relación caracterización - desempeño fotocatalítico	131
5. Conclusiones	133
5.1. Nanomateriales simples MFO y TiO ₂	133
5.2. Nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ 25-75	135
5.3. Nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95	138
6. Anexos	140

Índice de figuras

1.1. Rutas de síntesis de nanomateriales: enfoques top-down y bottom-up.	5
1.2. Comparativo entre los lazos de histerésis magnética de un material magnético en bulto y un nanomaterial.	6
1.3. Esquema del mecanismo de fotocatalisis en una partícula de semiconductor.	7
1.4. Comparativo del efecto de recombinación en una partícula grande (material en bulk) y una pequeña (nanomaterial).	8
1.5. Esquema de reactores fotocatalíticos	9
1.6. Mecanismo de la reacción fotocatalítica de water-splitting.	10
1.7. Reacción global (oxidación+reducción) de la molécula de agua.	11
1.8. Posición de bandas electrónicas (conducción y valencia) de algunos de los semiconductores más estudiados, respecto a los potenciales redox del H ₂ O.	11
1.9. Posición de bandas electrónicas (conducción y valencia) de algunas ferritas, respecto a los potenciales redox del H ₂ O.	12
1.10. Estructura cristalina de los tres polimorfos de TiO ₂	13
1.11. Quimisorción del agua en la superficie del TiO ₂	14
1.12. Esquema de la celda fotoelectroquímica utilizada por Honda y Fujishima para la descomposición de la molécula de agua, y el análogo correspondiente al sistema particulado.	15
1.13. Estructura cristalina de las ferritas espinela	17
1.14. (a) Recuperación del fotocatalizador del medio de reacción mediante un campo magnético externo y (b) lazos de histeresis magnética	18
1.15. Métodos de síntesis más comunes para la obtención de ferritas tipo espinela.	20

1.17. Número de artículos publicados en la última década, usando la base de datos de Scopus con las palabras clave: “magnetic nanoparticles in photocatalysis”, “magnetically separable photocatalyst” y “nanosized magnetic photocatalyst” [1].	22
1.21. Esquema del método de reacción en microemulsion (O/W)	29
3.1. Esquema del fotorreactor empleado para la evaluación fotocatalítica. . . .	33
3.2. Esquema general para la preparación de nanopartículas CFO por el método de reacción en microemulsión O/W.	35
3.3. Esquema general para la preparación de nanopartículas TiO ₂ por el método de reacción en microemulsión	36
3.4. Esquema general para la preparación de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ por el método de microemulsión O/W, estrategia <i>impregnación</i>	37
3.5. Esquema general para la preparación de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ por el método de microemulsión O/W, estrategia <i>semilla</i>	38
3.6. Esquema general de la purificación, secado y tratamiento térmico de los nanomateriales sintetizados.*acetona: a excepción de la estrategia de impregnación.	39
3.7. Esquema general del procedimiento llevado a cabo para la evaluación fotocatalítica (producción de H ₂ por water-splitting) de los nanomateriales simples e híbridos.	40
4.1. Medición de conductividad eléctrica de los sistemas de síntesis	43
4.2. Método de reacción en ME O/W para la síntesis de nanomateriales MFO	44
4.3. Esquema	45
4.4. Termograma de pérdida en peso del material sólido obtenido por microemulsión para la síntesis de CFO.	46
4.5. Termogramas de pérdida en peso del nanomaterial NFO	47
4.6. Termograma de pérdida en peso del material sólido obtenido por microemulsión TiO ₂	48
4.7. Patrón XRD nanomaterial CFO, antes y después del tratamiento térmico.	49
4.8. Patrón XRD ZFO y NFO, antes y después del tratamiento térmico.	50
4.9. Patrón XRD del nanomaterial TiO ₂ , antes y después del tratamiento térmico	52

4.10. Micrografía y espectro EDX del nanomaterial CFO tratado térmicamente.	54
4.11. Micrografías y espectro EDX de los nanomateriales simples ZFO y NFO tratados térmicamente.	55
4.12. Mapeo elemental de los nanomateriales de ferrita de cobalto, zinc y níquel, tratados térmicamente.	56
4.13. Micrografías y espectro EDX del nanomaterial TiO ₂ tratado térmicamente.	57
4.14. Nanomaterial CFO tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por DigitalMicrograph.	58
4.15. Nanomaterial ZFO tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por digital micrograph.	59
4.16. Nanomaterial NFO tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por digital micrograph.	59
4.17. Nanomaterial TiO ₂ tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por digital micrograph.	60
4.18. Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial CFO	61
4.19. Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial CFO, región del cobalto y oxígeno.	62
4.20. Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial NFO	63
4.21. Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial NFO	63
4.22. Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial ZFO	64
4.23. Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial ZFO	64
4.24. Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial TiO ₂	65
4.25. soterma adsorción/desorción de N ₂ (77 K) de los nanomateriales CFO, NFO, ZFO y del TiO ₂	67
4.26. Espectros de absorción UV-Vis-NIR de los nanomateriales simples tratados térmicamente.	69
4.27. Fotografías de los nanomateriales simples sintetizados.	70
4.28. Gráficos del modelo de Tauc para los nanomateriales sintetizados.	70
4.29. Curva M-H (300 K) del nanomaterial CFO tratado térmicamente.	72
4.30. Curvas M-H (300 K) de los nanomaterial NFO y ZFO tratados térmicamente	73
4.31. Dispersiones de los nanomateriales MFO en presencia de un campo magnético aplicado	74

4.32. Evaluación fotocatalítica CFO: perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas	76
4.33. Evaluación fotocatalítica NFO: perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 h.	77
4.34. Esquema del mecanismo de producción de H ₂ (water-splitting) en una nanopartícula de semiconductor MFO usando MeOH como agente de sacrificio.	78
4.35. Evaluación fotocatalítica ZFO: perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 h.	78
4.36. Evaluación fotocatalítica del TiO ₂ : perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.	80
4.37. Termogramas de adsorción/desorción de H ₂ O, nanomateriales CFO y TiO ₂	81
4.38. Patrón XRD CFO, antes y después de la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno.	82
4.39. Patrones XRD de los nanomateriales ZFO y NFO, antes y después de la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno.	82
4.40. Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del área superficial de las ferritas tipo espinela.	84
4.41. Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del tamaño de cristalita de las ferritas tipo espinela.	85
4.42. Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del E _g de las ferritas tipo espinela.	86
4.43. Mecanismo general de formación del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ (estrategias <i>impregnación</i> y <i>semilla</i>), basado en el método de reacción en microemulsión O/W.	88
4.44. Patrón XRD del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ 90-10 sintetizado por la estrategia <i>impregnación</i>	89
4.45. Patrón de XRD del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ 25-75, antes y después del tratamiento térmico a 450 °C, 300 min. Además del mismo tratado térmicamente a 550 °C, 150 min.	90
4.46. Patrón XRD del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ 25-75 (estrategia <i>impregnación</i>) tratado térmicamente a 450 °C por 150 y 300 minutos.	91

4.47. Comparativo de los patrones XRD de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ 25-75 sintetizados por la estrategia <i>impregnación y semilla</i>	92
4.48. Micrografías electrónicas de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ 10-90 y 25-75 obtenidos por las estrategias de síntesis, después del tratamiento térmico.	95
4.49. Espectros EDX de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ 25-75 estrategias <i>impregnación y semilla</i>	96
4.50. Micrografías en campo claro y oscuro de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ 25-75, sintetizados por las estrategias <i>impregnación y semilla</i> , antes del tratamiento térmico.	97
4.51. Micrografías HRTEM-STEM de los nanomateriales CFO-TiO ₂ sintetizados por las estrategias <i>impregnación</i> (I) y <i>semilla</i> (S), tratadas térmicamente. Se anexa el mapeo elemental correspondiente a las nanopartículas híbridas.	98
4.52. Micrografías HRTEM-STEM en altas magnificaciones, de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ sintetizados por la estrategia <i>impregnación</i> tratados térmicamente	100
4.53. Micrografías HRTEM-STEM en altas magnificaciones, de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ sintetizados por la estrategia <i>semilla</i> tratados térmicamente	100
4.54. Espectros de absorción UV-Vis-NIR, modalidad de reflectancia difusa, de las nanopartículas híbridas CFO-TiO ₂ 25-75 sintetizadas por las estrategias <i>impregnación y semilla</i> , además de la mezcla física CoFe ₂ O ₄ +TiO ₂	101
4.55. Fotografías de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ sintetizados y tratados térmicamente: (a) <i>semilla</i> e (b) <i>impregnación</i>	102
4.56. Curvas M-H (300 K) de las nanopartículas híbridas CFO-TiO ₂ sintetizadas por las estrategias <i>impregnación y semilla</i> , después del tratamiento térmico. Se anexa curva M-H de la mezcla física CoFe ₂ O ₄ +TiO ₂	103
4.57. Fotografía que demuestra la magnetización del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ sintetizado por la estrategia <i>semilla</i> , tratado térmicamente	104

4.58. Isotermas adsorción/desorción de N ₂ (77 K) de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ sintetizados por las estrategias <i>impregnación</i> y <i>semilla</i> , después del tratamiento térmico.	105
4.59. Espectros XPS de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ sintetizados por las estrategias de <i>impregnación</i> y <i>semilla</i> , tratadas térmicamente.	108
4.60. Espectros XPS de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ sintetizados por las estrategias de <i>impregnación</i> y <i>semilla</i> , tratadas térmicamente.	109
4.61. Evaluación fotocatalítica del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ 25-75 sintetizado por las estrategias de <i>impregnación</i> y <i>semilla</i> : perfil de evolución de H ₂ en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.	110
4.62. Mecanismo de transferencia de cargas (e ⁻ -h ⁺) en la heterounión CFO-TiO ₂ : nanomateriales híbridos sintetizados por la estrategia <i>impregnación</i> y <i>semilla</i>	111
4.63. Patrones XRD de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95 sintetizados por la estrategia <i>impregnación</i> , después del tratamiento térmico.	113
4.64. Micrografías electrónicas de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95 obtenidos por la estrategia de síntesis <i>impregnación</i> (I), después del tratamiento térmico.	114
4.65. Mapeo elemental de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95 obtenidos por las estrategia de síntesis <i>impregnación</i> (I), después del tratamiento térmico.	115
4.66. Micrografías electrónicas de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95 obtenidos por la estrategia de síntesis <i>impregnación</i> (I), después del tratamiento térmico.	117
4.67. Isotermas adsorción/desorción de N ₂ (77 K) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95, después del tratamiento térmico.	118
4.68. Espectros de absorción UV-Vis (reflectancia difusa) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95, M: CFO, NFO y ZFO.	120
4.69. Fotografías de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95 sintetizados y tratados térmicamente.	121

4.70. Gráficos Tauc para la obtención de los valores de band-gap (E_g) nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ 05-95, NFO-TiO ₂ y ZFO-TiO ₂ , sintetizados por la estrategia impregnación	121
4.71. Curvas M-H (300 K) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95 . . .	122
4.72. Dispersiones de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95 en presencia de un campo magnético aplicado	123
4.73. Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ 05-95 tratado térmicamente. Región del Fe, Co y Ti.	124
4.74. Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial híbrido NFO-TiO ₂ 05-95 tratado térmicamente. Región del Fe, Ni y Ti.	125
4.75. Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial híbrido ZFO-TiO ₂ 05-95 tratado térmicamente. Región del Fe, Zn y Ti.	126
4.76. Evaluación fotocatalítica del nanomaterial híbrido CFO-TiO ₂ 05-95: perfil de evolución de H ₂ en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.	127
4.77. Evaluación fotocatalítica del nanomaterial híbrido NFO-TiO ₂ 05-95 y ZFO-TiO ₂ 05-95, perfil de evolución de H ₂ en función del tiempo.	128
4.78. Gráfico comparativo de la cantidad total de hidrógeno producido a las 24 horas de irradiación, por los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂	128
4.79. Arreglos entre bandas electrónicas de dos materiales semiconductores. .	129
4.80. Heterounión MFO-TiO ₂ 05-95 en los nanomateriales híbridos sintetizados	130
4.81. Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del área superficial de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95.	131
4.82. Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del (a) tamaño de cristalita y (b) E_g de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95.	132

Índice de tablas

3.1. Formulación de las microemulsiones O/W para la síntesis de nanomateriales simples: ferritas espinela. * FO: isooctano, S: synperonic 91/5, W: agua desionizada, ME: microemulsión.	36
3.2. Formulación de la microemulsión para la síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio.*FO: isooctano, S: synperonic 91/5, W: agua desionizada, ME: microemulsión.	36
4.1. Refinamiento Rietveld XRD nanomateriales MFO tratados térmicamente .	50
4.2. Tamaño de cristalita y parámetro de red estimados por refinamiento Rietveld: nanomaterial TiO ₂ tratado térmicamente	52
4.3. Composición CFO, ZFO y NFO por EDX	55
4.4. Valores nominales y experimentales (% en peso) del nanomaterial TiO ₂ estimado por análisis semicuantitativo EDX.	57
4.5. Propiedades texturales de las nanomateriales de ferritas tipo espinela y el óxido de titanio.	67
4.6. Tamaño de cristalita (d_{XRD}) y parámetro de red (a) de los materiales híbridos CFO-TiO ₂ 25-75 (estrategia <i>impregnación</i> y <i>semilla</i>), estimados por refinamiento Rietveld.* R_{Bragg} : impregnación 0.51, semilla 0.65 y mezcla física 0.49	93
4.7. Valores nominales y experimentales (% en peso) estimados por EDX delos nanomateriales CFO-TiO ₂ 25-75 sintetizados por la estrategia <i>impregnación</i> y <i>semilla</i> después del tratamiento térmico (RM _N : relación molar nominal, % _N : porcentaje nominal, I: impregnación, S:semilla).	96

4.8. Valores nominales (N) y experimentales estimados por EDX de los nanomateriales CFO-TiO ₂ 25-75 sintetizados por la estrategia <i>impregnación</i> (I) y <i>semilla</i> (S) después del tratamiento térmico (% en peso, RM: relación molar).	99
4.9. Propiedades magnéticas (300 K) de los nanomateriales híbridos CFO-TiO ₂ sintetizados por las estrategias <i>impregnación</i> y <i>semilla</i>	103
4.10. Composición MFO-TiO ₂ 05-95 por EDX	116
4.11. Propiedades texturales de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-95.	119
4.12. Propiedades magnéticas (300 K) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO ₂ 05-9. Los valores de M _s y M _r se reportan en emu/gMFO, y la coercitividad en Oe.	123

Agradecimientos

A través de estas páginas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que hicieron de mi paso por CIMAV una gran experiencia, se les recordará con cariño, espero seguir en contacto con gran parte de ustedes.

Dra. Margarita: Le agradezco por su gran entusiasmo, no hay duda que se trabaja mejor cuando se cuenta con la motivación que usted inspira, también le agradezco por compartir sin reserva alguna sus conocimientos y experiencia tanto en el laboratorio como en el salón de clases, han sido para mí una guía invaluable durante mi formación como investigador. También he de reconocerla por su gran compromiso, entrega y dedicación en este proyecto que por fin hemos casi concluido. Pero sobre todo, le agradezco por su gran calidez humana, y por haberme dado la oportunidad de ser su hijo científico. Un placer haber compartido estos años con usted, se le quiere mucho.

Dr. Eduardo: Quiero expresarle mi más profunda admiración, tanto a nivel profesional como personal. Sin duda alguna es para mí un gran ejemplo a seguir, ha logrado transmitir en mí la voluntad de buscar siempre lo mejor. Gracias por ser mi profesor en más de una ocasión, agradezco la confianza en mi trabajo y sus comentarios positivos hacía mi persona. Me llevo muy grato recuerdo al haber trabajado junto a usted, y espero no sea la última. Se le estima mucho.

Dra. Virginia: Gracias por recibirme en CIMAV Chihuahua, por haberme permitido formar parte de su grupo, por la confianza y la libertad al trabajar en su laboratorio; le agradezco también por su ayuda y el tiempo invertido en la discusión de los resultados obtenidos. Mi respeto y admiración por su gran empeño en el trabajo.

Comité sinodal: Dra. Tania, Dra. Lorena, Dr. Alejandro, Dr. Enrique y Dr. Isaías;

sin su opinión certera este trabajo no tendría la misma calidad, agradezco se hayan involucrado junto conmigo en este proyecto de tesis. Muchas gracias por darse el tiempo de leer cada documento de avance y escucharme con atención en cada presentación; sus comentarios han sido de gran ayuda para aspirar a trabajar cada vez por más.

Dra. Liliana: Le agradezco su apoyo durante esta última etapa de mi doctorado, el permitirme ayudar en el proyecto P21 y de paso concluir con mis compromisos en el programa de doctorado, ¡gracias por su confianza!.

Laboratorio QCI AN: Andrea, Maira, German, Flavio, Isaac, Edith, Daniel, Javier, Nayeli, Laila, Fernando, Elijah, Giovanni, Mónica y Manuel, por ustedes mi paso por el doctorado fue muy ameno, muchas gracias por compartir conmigo tantos momentos inolvidables dentro y fuera de CIMAV... los 20 minutos de comida, las idas por un helado, al cine, al cerro, a las carreras, etc. ¡se les quiere un montón!, cuenten siempre con mi amistad. También agradezco a Paty, con quien tuvimos la dicha de compartir el laboratorio, muchas gracias por tu amabilidad y disposición a ayudar. De la misma manera agradezco a aquellos que llegaron de estancia o verano: Fátima, Dr. Cesar, Dr. Victor, Miguel, Rubén, Pedrito, Alba, Elizabeth, Yolanda, Karla, Karen, Saraí, Daniela, Alexis, Alberto y Dania, cada uno de ustedes dejó una recuerdo muy especial en mí, espero que la vida nos haga coincidir cuando menos lo esperemos.

"Ferrita team"(CIMAV Chihuahua): Jaime y Jorge, gracias por compartir sus anécdotas y experiencias en la producción de hidrógeno, así como sus ocurrencias y pláticas tan interesantes en el laboratorio ¡se les extraña!, cuentan con un amigo donde quiera que este.

Técnicos CIMAV MTY y Chihuahua: gracias por su apoyo en la caracterización de todas mis muestras, por su paciencia e interés durante los análisis correspondientes. Hago un reconocimiento especial a Aleyda (ex-análisis químicos), Naye (SEM), Cesar (HRTEM-STEM), Kike (XRD) y Migue (producción de H₂), con quienes tuve el gusto de convivir más tiempo, me consta su esfuerzo y dedicación en su trabajo, ¡mi más sincera admiración!.

Alumnos CIMAV MTY: Raquel, Miguel, Arturo, Tony, Laura, Carlos, Samuel y Gustavo, aunque no tuve el gusto de trabajar a su lado formaron parte importante de mis etapa como estudiante en CIMAV, muchas gracias por ser tan amables y compartir algunos minutos de su día conmigo.

Posgrado y personal administrativo CIMAV: agradezco de manera muy especial a Angélica, quien además de realizar oportunamente su trabajo me ha brindado siempre su amistad, cuenta siempre conmigo. También a Esaú por su gran actitud de servicio y buenos ánimos, sigue siempre así.

Departamento de ecomateriales y energía del instituto de ingeniería civil UANL: de manera especial a Omar Ali y al Dr. Isaías Juárez, quienes me apoyaron con su experiencia en el área de fotocatalisis, así como con la caracterización por UV-VIS (reflectancia difusa), ¡muchas gracias!.

Centro de investigación en química aplicada (CIQA): al Ing. Gilberto Hurtado, por su apoyo con las mediciones de magnetometría de muestra vibrante, y a la Dra. Sagrario Martínez M. por su siempre atenta disposición ¡le estaré eternamente agradecido!.

Departamento de Ecocatalisis UAM: Dr. Ricardo, Dra. Coco, Getzamani, Claudia y Sandra, muchas gracias por recibirme en su laboratorio por un mes, aprendí mucho de ustedes y es un honor haber trabajado en colaboración.

Familia: sin ustedes todo sería más difícil, gracias por seguir siendo un sustento muy importante para mí, se les quiere mucho.

Por último, agradezco a la institución que nos permite desarrollarnos en este campo de la ciencia, el **CONACYT**, por la beca otorgada a lo largo del programa de doctorado en ciencia de los materiales.

Resumen

Actualmente, el gran reto en la síntesis y aplicación de nanomateriales en la producción fotocatalítica de hidrógeno (H_2), es la preparación de nanoestructuras capaces de aprovechar la luz solar, una fuente de energía renovable y gratuita. En este aspecto, el material fotocatalizador más estudiado por sus excelentes propiedades fotocatalíticas, el **óxido de titanio (TiO_2)**, carece de los atributos necesarios para captar la región visible del espectro solar (que comprende poco más del 40 %) pues su absorción óptica se encuentra en la región de luz ultravioleta [2]. Sin embargo, dada la flexibilidad de algunos métodos de síntesis es posible acoplar una fase activa en luz visible junto al TiO_2 , generando un **nanomaterial compuesto (nanomaterial híbrido)** capaz de absorber luz por encima de los 400 nm. Además, dependiendo de la segunda fase, es posible mejorar la separación de cargas, estabilidad estructural, e inclusive incorporar propiedades ajenas a la primera fase en una sola plataforma multifuncional. Un ejemplo de ello son los **nanomateriales híbridos óxido magnético- TiO_2** , que permiten recuperar el fotocatalizador (del medio de reacción) de manera rápida, sencilla y eficaz al aplicar un campo magnético externo [3]. Cabe mencionar que óxidos magnéticos, como las **ferritas espinela** (ej. $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$), han demostrado poseer también valiosas propiedades fotocatalíticas, pues presentan una eficiente absorción de luz visible debido a sus valores de bandgap relativamente bajos (<2 eV), buena conductividad eléctrica (favorable para la transferencia de electrones y huecos), una gran capacidad de adsorción-desorción molecular, adecuada estabilidad contra la fotocorrosión, y baja toxicidad [4, 5]. Aunque en los últimos años el estudio de las ferritas tipo espinela en relación a la producción de hidrógeno ha ido en aumento, la capacidad de esta familia de óxidos no ha sido totalmente explorada, especialmente con nanopartículas $M^{2+}Fe_2O_4$ sintetizadas por métodos de microemulsión. Considerando lo anterior, este trabajo de tesis se enfoca en el estudio de la síntesis y evaluación fotocatalítica de nanomateriales simples $M^{2+}Fe_2O_4$ (M: Co,

Ni y Zn) y TiO_2 , así como los híbridos correspondientes ($\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$), mediante el desarrollo de dos estrategias (semilla e impregnación) basadas principalmente en el método de reacción en microemulsión del tipo aceite-en-agua (O/W). La caracterización mediante las técnicas de XRD, SEM, HRTEM-STEM, UV-VIS, XPS y VSM, de los sólidos obtenidos permitió establecer la relación estructura-propiedades-desempeño de las fases sintetizadas. De manera general, la novedad del método de síntesis y las propiedades que los materiales simples e híbridos nanoestructurados exhiben representan una nueva contribución al estudio de nanomateriales para la producción fotocatalítica de H_2 , lo cual sustenta la relevancia científica y tecnológica del trabajo.

Introducción

Con la finalidad de combatir el agotamiento de los combustibles fósiles y los serios problemas ambientales que acompañan su procesamiento y uso (ej. gases de efecto invernadero), la sociedad moderna se encuentra en búsqueda de fuentes de energía limpias y renovables. Una alternativa, el **hidrógeno molecular (H_2)**, ha recibido considerable atención durante los últimos años debido a que es un combustible con un gran aporte energético por unidad de masa, no genera contaminantes y puede ser almacenado fácilmente. Por lo tanto es un potencial candidato para ser el portador de energía del futuro. Como consecuencia, la implementación de una tecnología simple y barata, como la disociación de la molécula del agua mediante la **reacción fotocatalítica de water-splitting**, es prevista como una técnica prometedora para la **producción de H_2** . [6, 7] Esta reacción involucra el uso de un material fotocatalizador en polvo, disperso en agua (usualmente junto con un agente de sacrificio) y contenido en un reactor de borosilicato o cuarzo, que es irradiado por una fuente de energía fotónica. El **fotocatalizador** es generalmente un material semiconductor, que debe cumplir con los requerimientos energéticos para la reducción de protones (H^+ / H_2 , 0 V vs NHE a pH=0), producción de hidrógeno, y la oxidación de agua [8, 9]. La actividad fotocatalítica de esta clase de materiales se ve influenciada también por factores como: estabilidad térmica y química, cristalinidad, morfología, pureza y área superficial. Respecto a este último parámetro, los materiales a escala nanométrica sobresalen debido a que poseen grandes áreas superficiales (mayor número de sitios reactivos), lo cual permite una eficiente difusión de portadores de carga (electrones y huecos, que promueven las reacciones oxido-reducción) hacia la superficie del material (donde ocurren las reacciones). Buscando el aprovechamiento de estas bondades, diversos métodos como el de sol-gel, hidrotermal y co-precipitación, son comúnmente reportados como técnicas de síntesis de fotocatalizadores nanoestructurados. De las rutas que se reportan con menor frecuencia se encuentran las del **método de reacción**

Introducción

en **microemulsión**, agua-en-aceite (W/O), **aceite-en-agua (O/W)** y bicontinua, las cuales permiten obtener materiales de composición definida y tamaño controlado, bajo condiciones suaves de preparación y sin uso de equipos costosos; hasta fechas recientes, el único método de microemulsión que había sido utilizado para la síntesis de nanoestructuras inorgánicas es el basado en microemulsiones W/O, por lo que el método O/W resulta ser una técnica novedosa que presenta ventajas adicionales a la ruta tradicional (W/O) [10, 11]. Actualmente, el gran reto en la síntesis y aplicación de nanomateriales en la producción fotocatalítica de hidrógeno, es la preparación de nanoestructuras capaces de aprovechar la luz solar, una fuente de energía renovable y gratuita. En este aspecto, el material fotocatalizador más estudiado por sus excelentes propiedades fotocatalíticas, el **óxido de titanio (TiO₂)**, carece de los atributos necesarios para captar la región visible del espectro solar (que comprende poco más del 40 %) pues su absorción óptica se encuentra en la región de luz ultravioleta [2]. Sin embargo, dada la flexibilidad de algunos métodos de síntesis es posible acoplar una fase activa en luz visible junto al TiO₂, generando un **nanomaterial compuesto (nanomaterial híbrido)** capaz de absorber luz por encima de los 400 nm. Además, dependiendo de la segunda fase, es posible mejorar la separación de cargas, estabilidad estructural, e inclusive incorporar propiedades ajenas a la primera fase en una sola plataforma multifuncional. Un ejemplo de ello son los **nanomateriales híbridos óxido magnético-TiO₂**, que permiten recuperar el fotocatalizador (del medio de reacción) de manera rápida, sencilla y eficaz al aplicar un campo magnético externo [3]. Cabe mencionar que óxidos magnéticos, como las **ferritas espinela** (ej. CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ y ZnFe₂O₄), han demostrado poseer también valiosas propiedades fotocatalíticas, pues presentan una eficiente absorción de luz visible debido a sus valores de bandgap relativamente bajos (<2 eV), buena conductividad eléctrica (favorable para la transferencia de electrones y huecos), una gran capacidad de adsorción-desorción molecular, adecuada estabilidad contra la fotocorrosión, y baja toxicidad [4, 5]. Aunque en los últimos años el estudio de las ferritas tipo espinela en relación a la producción de hidrógeno ha ido en aumento, la capacidad de esta familia de óxidos no ha sido totalmente explorada, especialmente con nanopartículas M²⁺Fe₂O₄ sintetizadas por métodos de microemulsión como el de aceite-en-agua. Considerando lo anterior, en este trabajo de tesis se prepararon nanomateriales simples M²⁺Fe₂O₄ y TiO₂, así como



Introducción

los híbridos correspondientes ($M^{2+}Fe_2O_4-TiO_2$), mediante el desarrollo de estrategias de síntesis basadas principalmente en el método de reacción en microemulsión O/W. La caracterización de los sólidos obtenidos permitió establecer la relación estructura-propiedades-desempeño de las fases sintetizadas. De manera general, la novedad del método de síntesis y las propiedades que los materiales simples e híbridos nanoestructurados exhiben representan una nueva contribución al estudio de nanomateriales para la producción fotocatalítica de H_2 , lo cual sustenta la relevancia científica y tecnológica del trabajo.

Capítulo 1.

Antecedentes

1.1. *Nanomateriales*

Los nanomateriales pueden ser definidos como aquellos materiales con un tamaño menor a los 100 nanómetros en al menos una de sus dimensiones, y siendo más restrictivos, aquellos cuyas propiedades inherentes difieren a las de sus contrapartes en bulto como consecuencia de su tamaño. Para poner en perspectiva qué tan pequeños son los nanomateriales, podemos tomar como referencia una pelota de tenis con un diámetro de 6 cm (6×10^{-2} m), y una partícula de 6 nm (6×10^{-9} m); la relación del diámetro de estos dos objetos es de 10^7 , un objeto 10^7 veces más grande que una pelota de tenis tiene un diámetro de 600 km [12]. Esta simple comparación lo hace aún más claro, las nanopartículas son muy pequeñas. ¿Y cómo se obtienen los nanomateriales? Estos pueden ser preparados mediante diversas rutas de síntesis, que suelen ser agrupadas en dos categorías muy generales (**fig.1.1**): estrategias “bottom-up” y “top-down”. En las primeras, se parte de los átomos y/o moléculas adecuadas, para que mediante procesos físicos y químicos se dé la formación de las nanoestructuras buscadas; en las segundas, se parte del material en bulk (bulto), a partir del cual mediante por procesos de alta energía se reducen sus dimensiones hasta alcanzar la escala nanométrica [13]. Por lo anterior, la denominación de dichas estrategias de síntesis con los términos “de abajo hacia arriba” (bottom-up) y de “arriba hacia abajo” (top-down). Entre las estrategias bottom-up se encuentran rutas de química húmeda, como el método de sol-gel [14], hidrotermal [15], co-precipitación [16], combustión [17] y microemulsión [11, 18]; además de técnicas en fase gaseosa, como el depósito por capas atómicas (ALD, atomic layer deposition) [19], la deposición química de vapor (CVD, chemical vapor deposition) [20] y la evaporación láser. Por otro lado, entre las

Capítulo 1. Antecedentes

estrategias top-down se encuentran las técnicas de molienda mecánica de alta energía [21] y litografía [22], por mencionar algunas. Dentro de la gama de materiales que es posible preparar mediante estas estrategias de síntesis se encuentran nanoestructuras como las nanopartículas, nanorodillos, nanotubos, nanoplateletas, películas delgadas, entre otras (**fig.1.1**) [23].

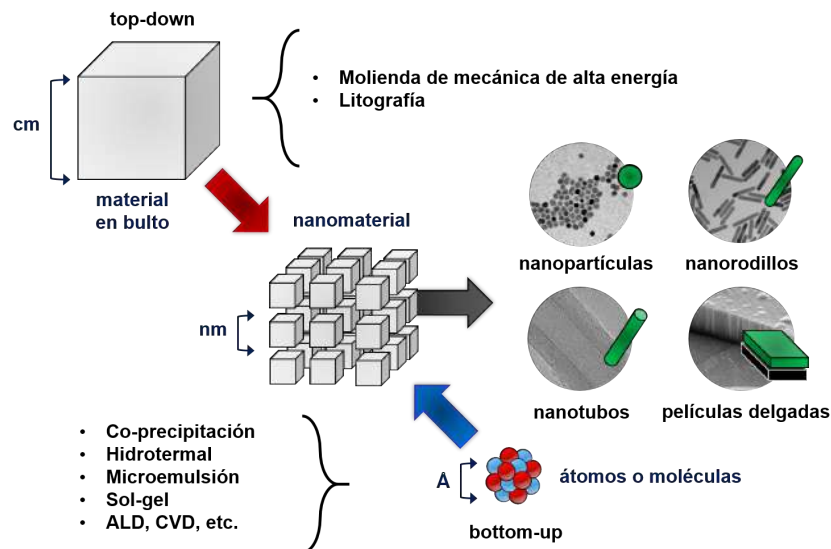


Figura 1.1: Rutas de síntesis de nanomateriales: enfoques top-down y bottom-up.

La motivación en el uso de una ruta de síntesis u otra radica en las características y propiedades de los materiales que se obtienen, que además difieren a la de los materiales en bulto, confiriéndoles atributos que podrían ser explotados de acuerdo a las características requeridas para cierta aplicación. Por ejemplo, en el caso de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) sintetizada por los métodos de combustión, co-precipitación y precipitación, se obtienen nanopartículas con tamaños de cristalita de 69.5, 49.5 y 34.7 nm respectivamente, que presentan magnetizaciones de saturación (M_s) y coercitividad (H_c) de 56.7 emu/g y 2002 Oe, para el método de combustión; 55.8 emu/g y 850 Oe, para el de co-precipitación; y 47.2 emu/g y 233 Oe, para el de precipitación [17]. Esto demuestra que el método de síntesis tiene un efecto significativo en los nanomateriales obtenidos, que a diferencia de la fase CoFe_2O_4 en bulto presentan **propiedades magnéticas** más suaves. En el mismo sentido, uno de los óxidos de hierro más comúnmente utilizados: la magnetita (Fe_3O_4), presenta una alta magnetización de saturación (M_s) a temperatura ambiente, y en contraste a su contraparte en bulto (que exhibe ferromagnetismo), las nanopartículas Fe_3O_4 con un

Capítulo 1. Antecedentes

tamaño menor a los 20 nm (D_c : tamaño crítico) suelen ser superparamagnéticas, lo cual implica que su magnetización sea igual a cero en ausencia de un campo magnético externo H (M_r , magnetización de remanencia), sin perder la capacidad de ser posteriormente magnetizadas, por lo que se considera que no posee memoria magnética. Este comportamiento se debe a que a tamaños de partícula tan pequeños, la energía térmica es suficiente para vencer la energía anisotrópica asociada a cada dominio magnético, esto conduce a una fluctuación aleatoria en la magnetización, que macroscópicamente se traduce en un campo coercitivo (H_c) y momento magnético remanente (M_r) igual a cero. A comparación de las partículas magnéticas en bulto, las nanopartículas magnéticas suelen presentar una estructura monodominio, en el que cada nanopartícula presenta un comportamiento individual. La diferencia entre el comportamiento magnético de un material en bulto y nanométrico, se demuestra claramente a partir de sus lazos de histéresis magnética (M vs H)(**fig. 1.2**).

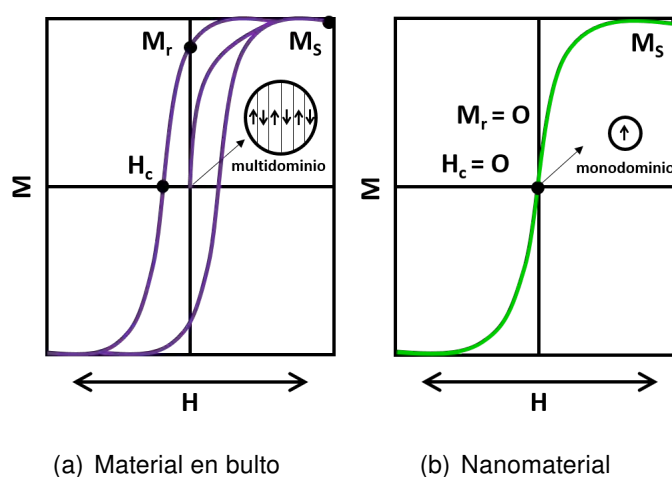


Figura 1.2: Comparativo entre los lazos de histéresis magnética de un material magnético en bulto y un nanomaterial.

Además de los cambios en las propiedades magnéticas de los óxidos de hierro, y de especial interés para este trabajo, también se ha descubierto una mejora en las **propiedades fotocatalíticas** de óxidos semiconductores nanométricos, este tópico se describe en el siguiente punto: **fotocatálisis**.

Capítulo 1. Antecedentes

1.2. Fotocatálisis

La fotocatálisis es el fenómeno por el cual la luz reduce la energía de activación de una reacción química. En fotocatálisis heterogénea, el proceso químico es catalizado por un sólido disperso en un medio líquido (o gaseoso), el cual se irradia con luz UV o visible [24]. Los sólidos que comúnmente se utilizan como fotocatalizadores son materiales semiconductores. Estos se distinguen por poseer una energía de banda prohibida, band-gap (E_g), que es la energía mínima necesaria para convertir el material en un conductor eléctrico [25]. Los semiconductores son fotoactivos debido a su estructura electrónica, constituida por una banda de valencia llena (BV) y una banda de conducción vacía (BC). Cuando un semiconductor absorbe un fotón con una energía ($h\nu$) igual o superior al valor de su E_g , un electrón (e^-) de la VB se promueve hacia la CB, dejando espacios vacíos llamados “huecos” (h^+) con carga positiva. Los e^- y h^+ fotogenerados pueden reaccionar con las especies químicas adsorbidas en la superficie del semiconductor llevando a cabo reacciones de foto-reducción y foto-oxidación, respectivamente; aunque también pueden recombinarse, siendo ésta la causa principal del bajo rendimiento de las reacciones fotocatalíticas [26]. De esta manera, el proceso fotocatalítico puede resumirse principalmente en 3 pasos (**fig.1.3**): (1) absorción de un fotón y generación de los portadores de carga (e^- y h^+), (2) separación de cargas y difusión a los sitios de reacción / recombinación del par e^- - h^+ y (3) reacciones químicas en la superficie.

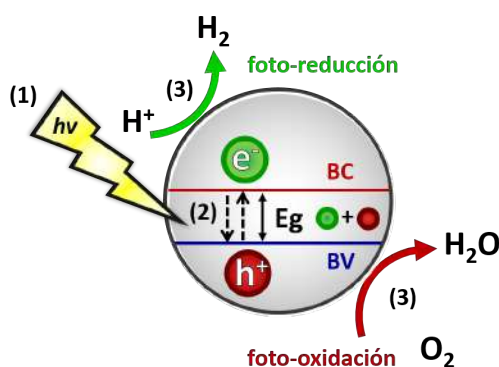


Figura 1.3: Esquema general del mecanismo de fotocatálisis en una partícula de semiconductor.

Una de las condiciones indispensables para que las reacciones químicas sucedan, es que la posición relativa entre las bandas de valencia y conducción, del semiconductor,

Capítulo 1. Antecedentes

y los potenciales redox, de las especies químicas adsorbidas en la superficie, sea la adecuada [27]. De manera general, la banda de conducción debe ser más negativa que el potencial de reducción de la especie a reducir, y la banda de valencia, más positiva que el potencial de oxidación de la especie a oxidar. En el proceso fotocatalítico, se involucran múltiples variables; una de las principales, la naturaleza del material semiconductor. En la búsqueda del fotocatalizador ideal, se ha experimentando con diversos semiconductores, entre los que destacan los óxidos metálicos como el **óxido de titanio (TiO₂)** y el óxido de zinc (ZnO); sin embargo, no todos han resultado ser eficientes y/o estables. Dentro de los criterios que el fotocatalizador ideal debe cumplir, se busca que: sea inerte química y biológicamente, sea resistente a la fotocorrosión, posea un band-gap que permita su activación mediante luz UV o visible (preferentemente) y un bajo costo de producción [24]. En el camino de la exploración fotocatalítica de los materiales semiconductores, los **nanomateriales** han despuntado en la última década como un tópico de gran interés, ya que esta clase de materiales poseen grandes ventajas comparadas con los materiales en bulto [28–30]. Por ejemplo, en el caso del Fe₂O₃ se ha encontrado que con tamaños de partícula de entre 10 y 20 nm, se reduce la recombinación del par electrón-hueco debido a la corta distancia entre las cargas y la superficie del material. (**fig.1.5**). Otra ventaja que presentan los nano-fotocatalizadores es que por su gran área superficial poseen un mayor número de sitios activos, en los que ocurren las reacciones foto-redox [28, 29].

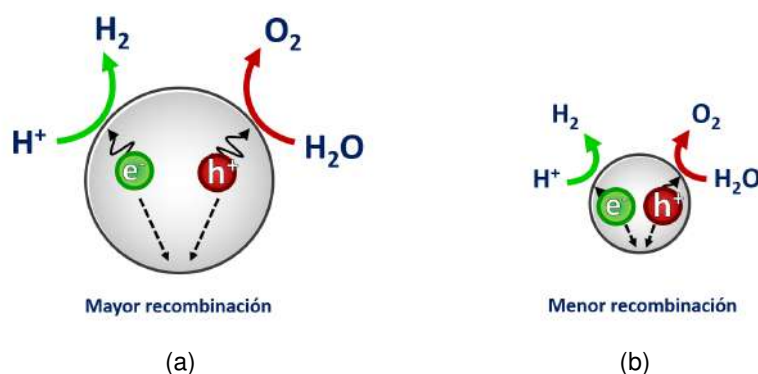


Figura 1.4: Comparativo del efecto de recombinación en una partícula grande (material en bulk) y una pequeña (nanomaterial).

Otras variables importantes del proceso son: la cantidad de fotocatalizador (en el orden de los miligramos), el pH, la fuente de irradiación lumínica (longitud de onda y potencia), la adición de agentes de sacrificio (especies donadoras oceptoras de

Capítulo 1. Antecedentes

electrones) y el diseño del reactor, por mencionar algunas [31, 32]. En cuanto al reactor, las reacciones fotocatalíticas suelen llevarse a cabo en reactores transparentes a la radiación con la que se desea iluminar al sólido semiconductor (en especial si la fuente de iluminación se encuentra en el exterior), y su diseño se realiza acorde a las especies químicas a transformar (fase líquida o gas).

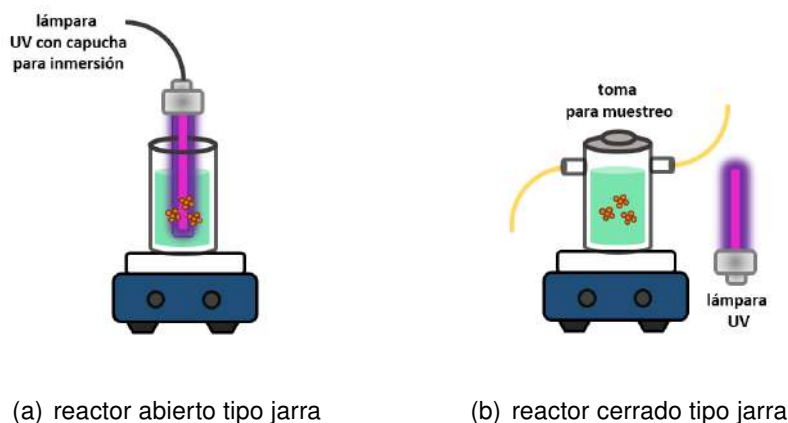


Figura 1.5: Esquema de dos tipos de reactores fotocatalíticos: (a) útil para la degradación el muestreo de líquidos y (b) útil para el muestreo de gases.

Cabe mencionar, que la fotocatalisis heterogénea no es selectiva, por lo cual su área de estudio es muy amplia y entre sus aplicaciones podemos encontrar las siguientes: superficies autolimpiables y microbicidas [33], materiales hidrofílicos y superhidrofílicos (superficies antiempañantes) [34], captura de CO_2 y generación de hidrocarburos de cadena corta (combustibles) [35], eliminación de contaminantes en aire y agua [36, 37], y **producción de hidrógeno molecular (H_2)** [26]. Esta última resulta de gran interés hoy en día, debido a que el H_2 ha convertido en un gran candidato para remplazar los conocidos combustibles fósiles.

Capítulo 1. Antecedentes

1.2.1. Producción fotocatalítica de hidrógeno: water-splitting

La obtención de H_2 mediante energía del espectro UV-Visible requiere de procesos fotoelectroquímicos o fotocatalíticos, llevados a cabo al añadir sólidos inorgánicos al agua, que actúan como electrodos (para los procesos fotoelectroquímicos) o fotocatalizadores (para los procesos fotocatalíticos). El proceso de disociación (o descomposición) de la molécula del agua (H_2O) en hidrógeno y oxígeno molecular (O_2), es conocida por su nombre en inglés como water-splitting [38]. La disociación de la molécula de H_2O es un proceso no espontáneo y endotérmico, con un cambio positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ = 238 \text{ kJ/mol}$), para que esta se lleve a cabo por la vía fotocatalítica, es necesario incorporar un fotocatalizador cuyas bandas electrónicas se encuentren situadas acorde a las del potencial óxido-reducción del H_2O .

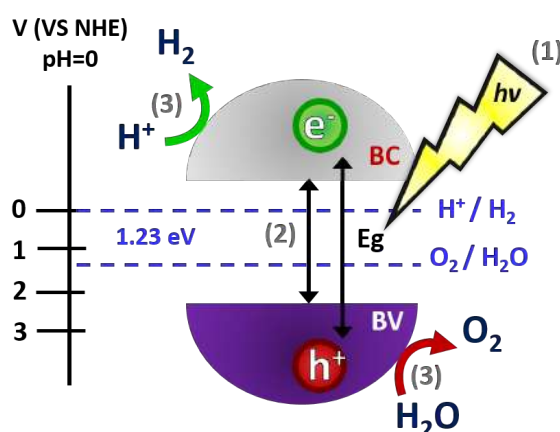


Figura 1.6: Mecanismo de la reacción fotocatalítica de water-splitting en una partícula de semiconductor.

El valor de la banda de conducción (BC) del semiconductor, debe ser más negativo que el potencial de reducción H^+ / H_2 (0 V vs NHE a $pH=0$), y el valor de su banda de valencia (BV) debe ser más positivo que el potencial de oxidación O_2 / H_2O (1.23 V vs NHE $pH=0$) [8, 9]. Con base a lo anterior, la energía mínima (teórica) requerida para que se conduzca la reacción de water-splitting es de $\sim 1.23 \text{ eV}$, lo cual permite emplear radiación UV y/o visible. El mecanismo de esta reacción comprende tres pasos (**fig.1.6**): (1) el fotocatalizador absorbe energía fotónica de mayor energía que el bandgap del material semiconductor ($>1.23 \text{ eV}$) y genera el par electrón-hueco ($e^- - h^+$), (2) las cargas fotogeneradas se separan y migran a la superficie del semiconductor y (3) las especies adsorbidas en la superficie son reducidas y oxidadas por los e^- y h^+ respectivamente,

Capítulo 1. Antecedentes

produciendo hidrógeno y oxígeno molecular. La reacción global, y en la estequiometría adecuada, se presenta en la **fig. 1.7**.

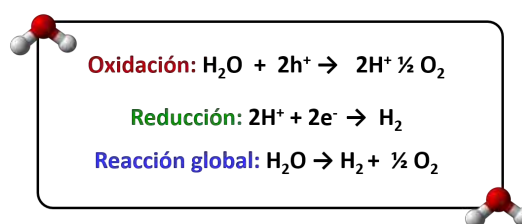


Figura 1.7: Reacción global (oxidación+reducción) de la molécula de agua.

Por otro lado, la **fig. 1.8** presenta las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de los óxidos semiconductores más estudiados en fotocatalisis, respecto a las posiciones redox del agua. La tendencia general, es que los óxidos metálicos presentan bandas de valencia muy positivas, que facilitan las reacciones de oxidación, con una baja absorción del espectro visible (por sus valores de band-gap).

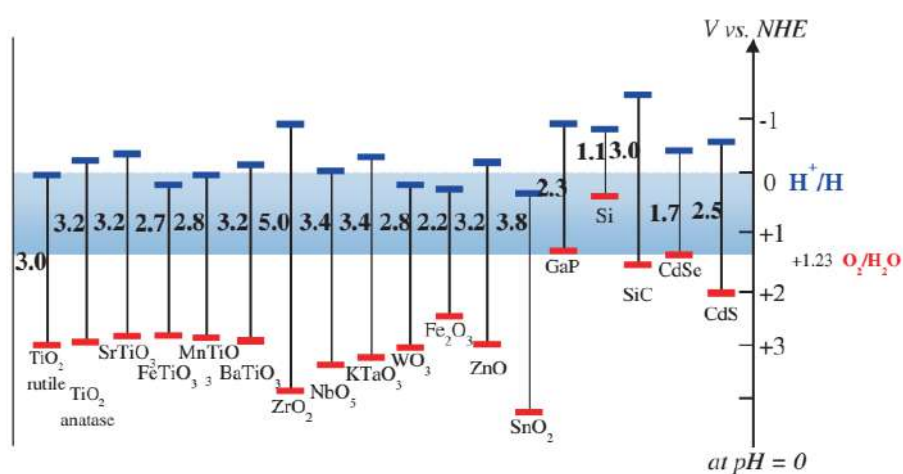


Figura 1.8: Posición de bandas electrónicas (conducción y valencia) de algunos de los semiconductores más estudiados, respecto a los potenciales redox del H₂O. La región en azul representa la diferencia de 1.23 V (vs NHE), necesaria para que la reacción global de water-splitting sea factible [8].

En cambio, los semiconductores no-óxidos presentan bandas de conducción más negativas, que facilitan las reacciones de reducción, con absorción en el espectro visible, más sin embargo, es común que sufran fotocorrosión. De entre los óxidos metálicos, podemos destacar el **óxido de titanio (TiO₂)**, cuya actividad fotocatalítica suele ser superior a la de muchos otros materiales; sin embargo, como se mencionó su respuesta se limita al uso de luz UV (por sus band-gap cercanos a 3.0 eV, dependiendo de la fase), la cual constituye el 3% de la radiación solar. Dado que el 44% del espectro solar se

Capítulo 1. Antecedentes

compone por luz visible [39], y al ser la radiación solar una de las fuentes de energía con mayor disponibilidad en la tierra, la búsqueda de nuevos fotocatalizadores capaces de dirigir la disociación del agua, esta siendo enfocada principalmente en materiales activos en la región visible del espectro solar [40]. En este contexto, uno de los materiales poco explorados en este ámbito son las ferritas tipo espinela (MFe_2O_4), que de acuerdo a lo reportado (fig. 1.9) pueden ser consideradas una alternativa prometedora en la producción fotocatalítica de hidrógeno [4].

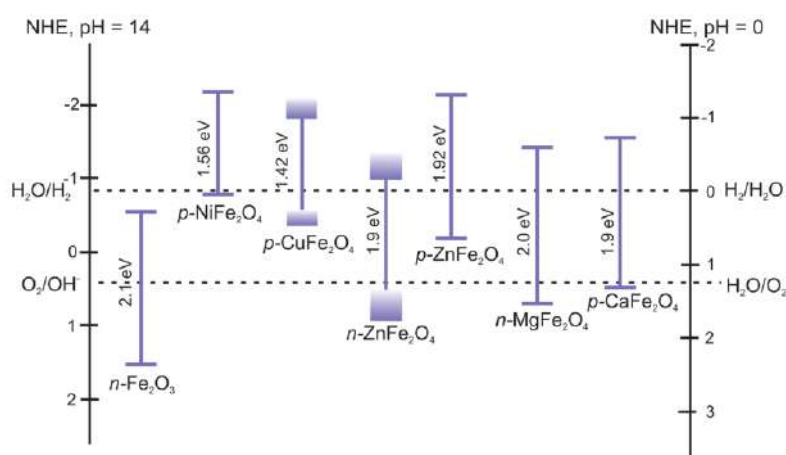


Figura 1.9: Posición de bandas electrónicas (conducción y valencia) de algunas ferritas tipo espinela, respecto a los potenciales redox del H_2O [41].

Por último, cabe hacer mención que una de las estrategias para facilitar la reacción de water-splitting es la adición de agentes de sacrificio [9], los cuales sirven como donadores o aceptores de electrones, reduciendo el proceso de recombinación y favoreciendo la descomposición del agua. Moléculas como alcoholes (CH_3OH , CH_3CH_2OH , etc.), ácidos orgánicos, aldehídos, glucosa y colorantes, pueden ser usadas como donadores de electrones; algunos aceptores de electrones pueden ser el $Ce(SO_4)_2$, $FeCl_3$, y $AgNO_3$.

Capítulo 1. Antecedentes

1.3. Óxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 es uno de los óxidos más estudiados a lo largo de las últimas dos décadas. En materia de fotocatalisis, este semiconductor destaca del resto de los fotocatalizadores debido a su gran fotoreactividad, resistencia a la fotocorrosión y nula toxicidad [2, 42, 43]. El TiO_2 puede presentarse en su forma amorfa o en sus tres fases cristalinas, conocidas como: rutilo, anatasa y brookita, de las cuales solo la primera es estable (el resto son fases metaestables) [44, 45]. Estas fases cristalinas están compuestas por cadenas de octaedros elongados $-\text{TiO}_6-$ (un catión central Ti^{4+} coordinado con seis aniones O^{2-}) que se conectan entre sí a través de sus aristas o vértices (**fig.1.10**). Los octaedros se acomodan de acuerdo a la red cristalina que presenta cada polimorfo.

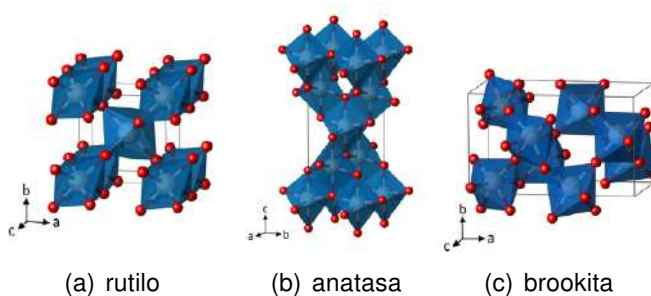


Figura 1.10: Estructura cristalina de los tres polimorfos de TiO_2 . Los círculos rojos representan los aniones de oxígeno, los círculos dentro de los poliedros representan los cationes de titanio. [46]

En el rutilo y la anatasa, los $-\text{TiO}_6-$ se acomodan en una estructura tetragonal. Para la fase rutilo, cada octaedro se rodea de otros diez octaedros, ocho de ellos comparten los vértices, y los dos faltantes sus aristas; sus parámetros de red son: $a=4.5937 \text{ \AA}$ y $c=2.9581 \text{ \AA}$. Para la fase anatasa, cada octaedro se conecta con otros ocho octaedros, cuatro unidos por las aristas y cuatro unidos por los vértices; sus parámetros de red son $a= 3.7850 \text{ \AA}$ y $c= 9.5140 \text{ \AA}$. A consecuencia de esto la fase anatasa presenta distancias Ti-Ti más grandes y distancias Ti-O más cortas, lo que ocasiona que su densidad (3.89100 g/cm^3) sea menor a la del rutilo (4.25000 g/cm^3). En el caso de la brookita, los octaedros se acomodan en un estructura romboédrica, con parámetros de red de $a= 9.1840 \text{ \AA}$, $b= 5.4470 \text{ \AA}$ y $c= 5.1450 \text{ \AA}$ [47, 48]. Las diferencias entre los tres arreglos cristalinos repercute en la estructura de bandas electrónicas de cada fase [24]. Dicha estructura esta definida por la banda de valencia, asociada a los orbitales 2p

Capítulo 1. Antecedentes

del O^{2-} , y la banda de conducción, asociada a los orbitales s y d del Ti^{4+} ; entre estas bandas no hay estados electrónicos permitidos, lo cual constituye la brecha de banda prohibida o band-gap [24, 49]. Dadas las diferencias entre el arreglo de átomos de cada fase, la distancia entre las bandas de conducción y valencia, es mas ó menos angosta. En este sentido, el rutilo, anatasa y brookita poseen valores de band-gap de 3.0, 3.2 y 3.1 eV [50–52]. De acuerdo a la literatura, la fase más activa en fotocatalisis es la anatasa, debido probablemente a su alta movilidad de portadores de carga (electrones y huecos), como consecuencia de su peculiar arreglo cristalino. Otro factor que impacta en la actividad fotocatalítica del óxido de titanio es la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie, así como de átomos de titanio con números de coordinación menores (Ti^{3+}), estos suelen presentarse en nanopartículas pues poseen un mayor número de átomos expuestos en su superficie, a comparación de los materiales en bulto. Además químicamente, el óxido de titanio es hidrofílico debido a su carácter polar; al entrar en contacto con el agua, esta se quimisorbe en la superficie del TiO_2 , provocando su hidroxilación superficial (**fig.1.11**). Los grupos -OH generados, presentan diferentes grados de reactividad en función de su localización [47].

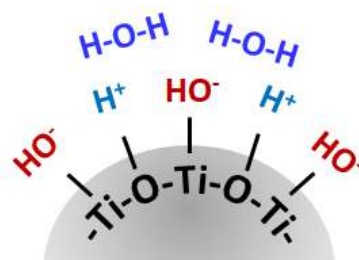


Figura 1.11: Quimisorción del agua en la superficie del TiO_2 .

Gracias a sus atractivas propiedades, el TiO_2 ha sido extensamente evaluado en diversos procesos fotocatalíticos, por ejemplo: en la degradación de contaminantes en agua (colorantes y pesticidas) y aire ($COVs$ y NO_x), además de superficies autolimpiables, autoesterilizantes y anticorrosivas, así como en la producción de hidrógeno molecular [53–56]. Respecto a esta última, el óxido de titanio fue el primer material semiconductor estudiado para descomponer la molécula del agua mediante la irradiación de luz ultravioleta. El experimento pionero, de Honda y Fujishima (1970's) [57, 58], consistió en una celda fotoelectroquímica en la que se colocan un electrodo de TiO_2 y otro de platino, sumergidos en agua. Cuando la superficie del electrodo de

Capítulo 1. Antecedentes

óxido de titanio se iluminó con luz UV, se observó el desprendimiento de gases: H₂ en el electrodo de platino (Pt) y O₂ en el electrodo de TiO₂, la reacción global y el esquema general del experimento se presentan en la **fig. 1.12**. De manera análoga a la celda electroquímica, sistemas nanoparticulados de óxido de titanio decorado con Pt pueden ser considerados como "pequeñas celdas" (**fig. 1.12**). La irradiación de estos sistemas puede inducir la formación del par electrón-hueco, y la oxidación-reducción de las superficies adsorbidas en su superficie, como el agua, para la producción fotocatalítica de H₂; desafortunadamente, la recombinación e⁻-h⁺ ocurre en presencia de metales nobles como el platino, reduciendo la eficiencia del sistema. Actualmente, el reto en la fotocatalisis del óxido de titanio es incrementar su rango de absorción óptica, bajo la motivación de utilizar fuentes de menor energía, e inclusive solamente radiación solar. Bajo esta motivación, a través de los años han surgido diversas estrategias para mejorar la respuesta de los fotocatalizadores tradicionales en la región de luz visible. En el caso del TiO₂, se ha modificado con oro (Au) [59], nitrógeno (N) y boro (B) [60], estaño (Sn) y europio (Eu) [61], así como con otros óxidos como NaTaO₃, K₄Nb₅O₁₇, Sr₂Nb₂O₇ y KTaO₃ [59], WO₃, Cu₂O y CeO₂ [24], e inclusive hasta grafeno [62]; otra opción prometedora y hasta hace poco no muy estudiada, son las ferritas tipo espinela (MFe₂O₄) [63].

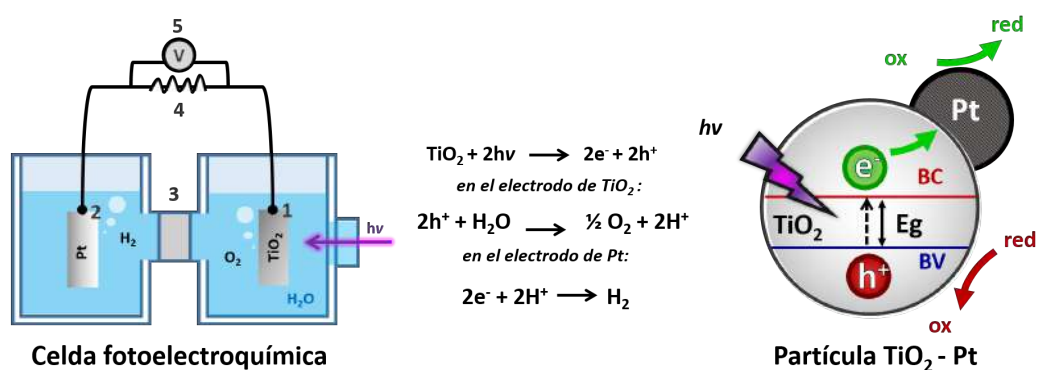


Figura 1.12: Esquema de la celda fotoelectroquímica (electrodos de TiO₂ y Pt) utilizada por Honda y Fujishima para la descomposición de la molécula de agua (1 y 2: electrodos, 3: diafragma de vidrio, 4: carga externa y 5: voltímetro), y su análogo correspondiente en un sistema particulado.

Conocido el campo de aplicación de este óxido semiconductor, es común encontrar una variedad de rutas de síntesis para su obtención. Por ejemplo: el método sol-gel [64], co-precipitación [65], microemulsión agua-en-aceite [66], hidrotérmal [54], sol-gel asistido por microondas [67], hidrólisis [68], mecano-síntesis [69] y ultrasonido [70].



Capítulo 1. Antecedentes

Recientemente, nuestro grupo de investigación, logró sintetizar el TiO_2 (así como óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$) por el **método de microemulsión aceite-en-agua (O/W)**, el cual demostró poseer buenas propiedades fotocatalíticas en la degradación de fenol [71].

Capítulo 1. Antecedentes

1.4. Ferritas espinela (MFe_2O_4)

Las ferritas espinela son un grupo de óxidos de hierro con fórmula química MFe_2O_4 , donde M representa un ion metálico divalente, como el Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , en el caso de las ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$), níquel ($NiFe_2O_4$) y zinc ($ZnFe_2O_4$), respectivamente [72]. Estructuralmente presentan un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (FCC), en la que los iones metálicos son rodeados por los cuatro o seis aniones de oxígeno más cercanos, dando lugar a la formación de poliedros; para el primer caso un tetraedro, y para el segundo un octaedro. De acuerdo a la posición de los iones metálicos surgen principalmente dos arreglos (**fig. 1.13**) [41]:

Espinela directa: Los iones M^{2+} ocupan solo sitios tetraédricos y los iones Fe^{3+} ocupan solo los sitios octaédricos.

Espinela inversa : Todos los iones M^{2+} y la mitad de los iones Fe^{3+} ocupan los sitios octaédricos; mientras que los sitios tetraédricos se ocupan por la otra mitad de los iones Fe^{3+} .

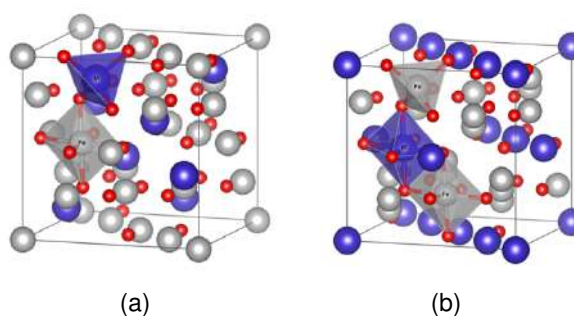


Figura 1.13: Estructuras cristalinas de las ferritas espinela (a) directas e (b) inversas. Los círculos rojos representan los aniones de oxígeno, los azules los cationes M^{2+} , y los grises los Fe^{3+} [41].

También existe la posibilidad de que tanto los iones metálicos divalentes como los iones de hierro (3+) ocupen ambos sitios, en distintas proporciones, formando espinelas conocidas como **mixtas** o **parcialmente inversas**. Estos óxidos de hierro, son además materiales térmica y químicamente estables; sus peculiares propiedades magnéticas (ej. ferromagnetismo o superparamagnetismo, en función del ion metálico divalente y la posición que ocupe) las hacen útiles en múltiples aplicaciones. En el caso específico de nanopartículas, pueden ser utilizadas como agentes de contraste en la detección

Capítulo 1. Antecedentes

con imagen por resonancia magnética (MRI), como acarreadores para la liberación controlada de fármacos [73–75], así como catalizadores [76] y **fotocatalizadores de fácil recuperación**, debido a su magnetización de saturación moderada, baja magnetización de remanencia y coercitividad, que les permite separarlas del medio de reacción aplicando un campo magnético externo; por ejemplo las ferritas de cobalto dopadas con zinc ($Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$) empleadas por Fan et al. [77] para la degradación del colorante azul de metileno (**fig.1.14**). Además de este colorante, las ferritas espinela (principalmente $ZnFe_2O_4$) han sido evaluadas también en la degradación del naranja de metilo y la rodamina B [5].

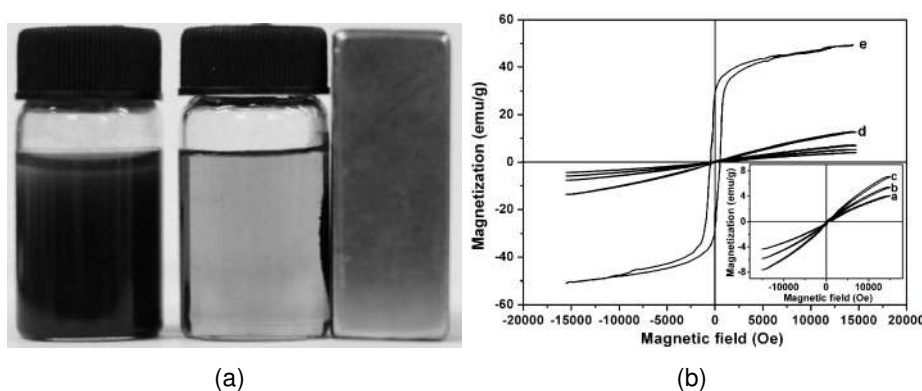


Figura 1.14: (a) Recuperación del fotocatalizador del medio de reacción (azul de metileno) mediante un campo magnético externo (imán) y (b) lazos de histéresis M vs H que exhiben el comportamiento magnético suave de las nanopartículas de la ferrita tipo espinela $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, donde a: $x=0$, b: $x=0.03$, c: $x=0.1$, d: $x=0.2$ y e: $x=0.4$ [77].

Fotocatalíticamente, el interés en las ferritas espinela se debe a que han demostrado una eficiente absorción de luz visible (E_g : <2 eV), buena conductividad eléctrica (favorable para la transferencia de electrones y huecos), alta sorción molecular, estabilidad contra la corrosión y baja toxicidad [63, 78–80]. Razones por las cuales han sido utilizadas inclusive para la **producción de hidrógeno por water-splitting**; de los reportes más sobresalientes para este trabajo se encuentran los siguientes:

Peng et al. (2012): quienes sintetizaron la ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) por el método hidrotermal, obteniendo nanopartículas de 17.8 nm, con un tamaño de cristalita de 18.1 nm, un área superficial de 76.2 m^2g^{-1} y un band-gap de 1.7 eV. Su evaluación fotocatalítica produjo 1.97 y 15.45 $\mu molH_2h^{-1}$, sin y con metanol (agente de sacrificio), respectivamente. El experimento fotocatalítico, lo realizaron con 100 mg de fotocatalizador y una lámpara de Xenón (250 W) con filtro, que deja pasar longitudes de

Capítulo 1. Antecedentes

onda por encima de 420 nm. De acuerdo a Peng et al., son los primeros en reportar la actividad fotocatalítica de la ferrita NiFe_2O_4 para la producción de H_2 por water-splitting [81].

Lv et al. (2009): del mismo grupo de trabajo de Peng et al., reportan la síntesis de nanorodillos de ferrita de zinc (ZnFe_2O_4), con un diámetro de 29 nm y un largo aproximado de 122 nm; además de un tamaño de cristalita de 7.7 nm, un área superficial de $52 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un band-gap de 1.94 eV. En este caso, la evaluación fotocatalítica produjo 85.13 y $237.8 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$ después de 5 horas de irradiación, sin y con metanol (20 por 100 mL de agua). El experimento fotocatalítico, lo realizaron con 100 mg del fotocatalizador y una lampara de Xénon (250 W) con filtro para remover la región UV. De igual manera, acorde a los autores, son el primer reporte en la actividad de esta ferrita para la producción de hidrógeno molecular [82].

Ortega-López et al. (2015): realizaron la síntesis de la ferrita de cobalto por dos métodos, el de co-precipitación y molienda mecánica. Para el primero, se obtuvo aglomerados de nanopartículas con un tamaño de cristalita de 20 nm, un área superficial $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un band-gap de 1.38 eV; para el segundo, el tamaño de cristalita fue de 5 nm, el área superficial de $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y el band-gap de 1.15 eV. La actividad fotocatalítica después de 8 horas de evaluación, produjo 2540 y $3490 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$ para las ferritas sintetizadas por co-precipitación y molienda mecánica, respectivamente, utilizando metanol (2% vol.) como agente de sacrificio y una lampara mercurial de 250 W [83].

Domínguez-Arvizu et al. (2017): Prepararon la ferrita de níquel a través de una variante del método Pechini, la cual presentó partículas esféricas con tamaños de 11-120 nm, un tamaño de cristalita de 25 nm, un área superficial de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un band-gap de 1.6 eV. Esta ferrita, produjo $317 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$, después de 8 horas de evaluación fotocatalítica, en presencia de metanol (2% vol.) y con una lampara mercurial de 250 W [84].

Además de sus propiedades fotocatalíticas, las ferritas espinela poseen la ventaja

Capítulo 1. Antecedentes

de que pueden ser preparadas fácilmente y sin un alto costo de producción. Los métodos más comunes para su síntesis son presentados en la **fig. 1.15** [5]; estos parten generalmente de sales metálicas inorgánicas o precursores metalorgánicos de hierro (III) y el metal divalente (M (II)). Entre los métodos de síntesis en microemulsión, nuestro grupo de trabajo ha demostrado que mediante las **microemulsiones** del tipo agua-en-aceite (W/O) es posible sintetizar nanopartículas de ferritas manganeso-zinc, con una estructura cristalina tipo espinela, incluso bajo condiciones suaves de reacción [85, 86], así como Fe_3O_4 por microemulsiones W/O y **aceite-en-agua (O/W)**.

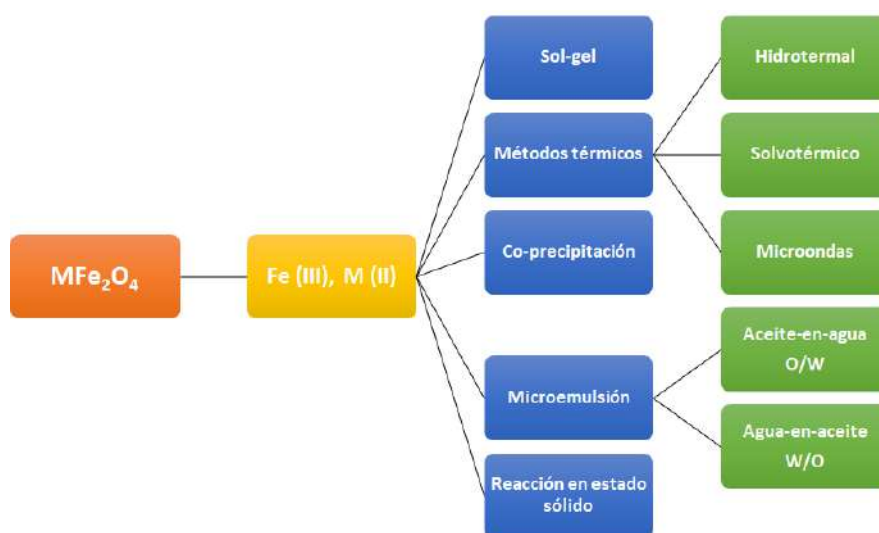


Figura 1.15: Métodos de síntesis más comunes para la obtención de ferritas tipo espinela.

Capítulo 1. Antecedentes

1.5. *Nanomateriales híbridos: óxido magnético-fotocatalizador*

En los últimos años, la investigación en la síntesis de nanomateriales ha sido expandida al desarrollo de estructuras más complejas que las nanoestructuras convencionales de una sola fase (**nanopartículas simples**), debido a que es posible combinar un amplio rango de bloques de construcción (unidos a través de sus interfaces químicas) generando nuevos materiales con características y propiedades mejoradas, combinadas en una sola plataforma multifuncional [87–90]. Esta clase de materiales comúnmente se conocen como **nanomateriales híbridos** (pues presentan más de un componente) o nanocompósitos, y emergen como una atractiva alternativa para aplicaciones científicas y tecnológicas en la que los nanomateriales convencionales no pueden competir [91, 92]. Por ejemplo en el campo de la **fotocatálisis** heterogénea, es común utilizar polvos ultrafinos de **óxido de titanio (TiO₂)**, gracias a su sobresaliente actividad fotocatalítica derivada en parte de su grande áreas superficial, además de su buena dispersión en soluciones acuosas; sin embargo, para procesos prácticos y de aplicación, su recuperación del medio de reacción suele ser un inconveniente. Tratando de disminuir este problema, el TiO₂ ha sido soportado en vidrio, zeolitas, cerámica, sílica, e incluso fibra de vidrio. De cualquier manera, la actividad fotocatalítica de estos sistemas se reduce significativamente, como resultado de la inmovilización del óxido de titanio [1]. Una alternativa mas eficaz ha sido su acoplamiento con nanomateriales magnéticos, como óxidos de hierro (ej. ferrita de cobalto, CoFe₂O₄) pues al aplicar un campo magnético externo en las paredes del fotoreactor es posible magnetizar el fotocatalizador disperso en el medio de reacción, mitigando así el inconveniente de su recuperación [3, 92–94] (**fig. 1.18**). Además, en ausencia del campo magnético aplicado, los **nanomateriales híbridos óxido magnético-TiO₂** pueden ser re-dispersadas, por lo que podrían ser utilizadas nuevamente.

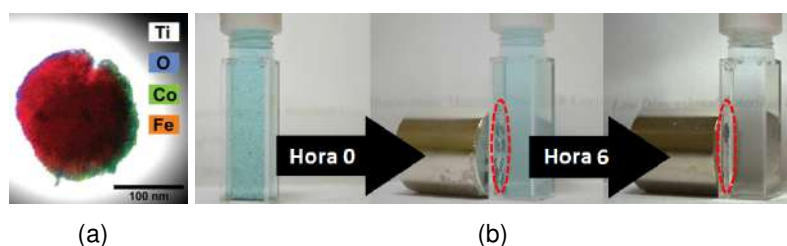


Figura 1.16: Recuperación del nanomaterial híbrido (a) CoFe₂O₄-TiO₂, del medio de reacción (b, azul de metileno) mediante un campo magnético externo [94].

Capítulo 1. Antecedentes

Debido a este conjunto de características, el interés en este tipo de materiales ha ido en incremento, tal como lo sugiere el número de artículos publicados a partir del año 2005 (**fig. 1.17 a**) [1].

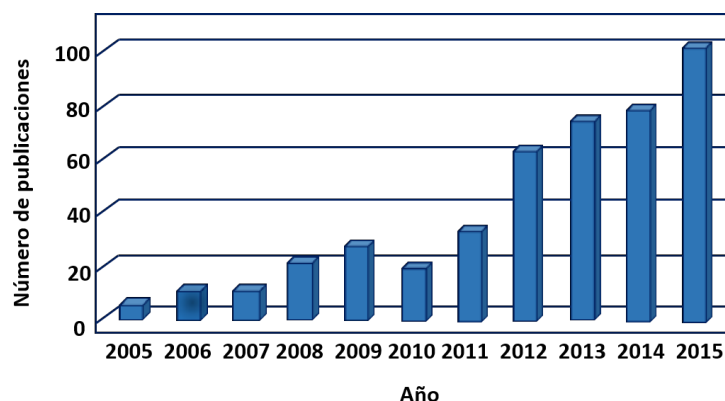
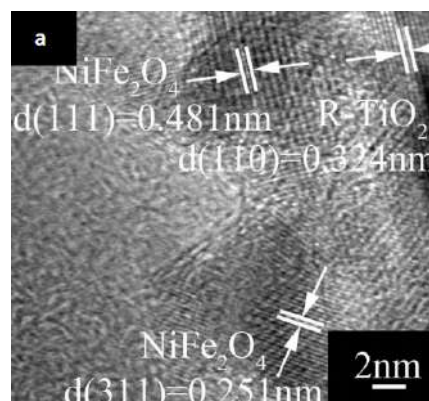
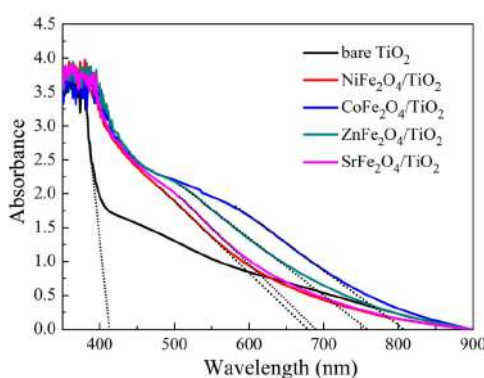


Figura 1.17: Número de artículos publicados en la última década, usando la base de datos de Scopus con las palabras clave: “magnetic nanoparticles in photocatalysis”, “magnetically separable photocatalyst” y “nanosized magnetic photocatalyst” [1].

Un aspecto clave para hacer notar, es que a través del acoplamiento óxido magnético-TiO₂, se obtienen nanocompuestos activos tanto en luz ultravioleta como en luz visible, extendiendo la absorción óptica del óxido de titanio (**fig. 1.17 b**) [63]; lo cual incrementa su campo de aplicación, pues combate la principal limitante del óxido de titanio, que es la nula absorción de luz por encima de los 400 nm. Aun así, este aspecto no ha sido del todo explotado, pues gran parte de los reportes disponibles se enfocan principalmente en los atributos magnéticos de estos nanomateriales híbridos.



(a)

(b)

Figura 1.18: (a) Espectros de absorción UV-Vis de nanomateriales híbridos óxido magnético-TiO₂ y (b) micrografía electrónica del arreglo NiFe₂O₄-TiO₂ [63].

Capítulo 1. Antecedentes

A continuación se resumen algunos de los reportes mas recientes del estudio de nanomateriales híbridos óxido magnético-TiO₂, para diversas aplicaciones fotocatalíticas:

Yuan et al. (2001): sintetizaron por un método de química coloidal el nanocompósito ferrita de zinc-óxido de titanio, **ZnFe₂O₄-TiO₂**; La fase de la espinela fue preparada por co-precipitación, y el TiO₂ por hidrólisis controlada. La evaluación del nanomaterial híbrido en la mineralización de fenol (bajo luz solar) demostró que el nanocompósito es mas efectivo que el óxido de titanio puro, posiblemente por el acoplamiento entre las bandas electrónicas entre la ferrita de zinc y el TiO₂, que permite una separación eficiente de los portadores de carga, así como el incremento en la absorción óptica respecto al óxido de titanio puro [95].

Hou et al. (2010): sintetizaron mediante electrodeposición nanotubos de óxido de titanio (100 nm largo y 20 nm de diámetro) modificados con ferrita de zinc (20 nm); los nanomateriales híbridos **ZnFe₂O₄-TiO₂** comprobaron ser activos en luz visible, y poseer una baja recombinación del par electrón-hueco, su actividad fotocatalítica (en celda fotoelectroquímica) fue evaluada en la descomposición del 4-clorofenol, evidenciando una mejora en sus propiedades respecto a las fases simples [96].

Chen et al. (2013): prepararon nanotubos de óxido de titanio (3 μm de largo y 268 nm de diámetro) modificados con ferrita de zinc por una técnica electroquímica; los nanomateriales híbridos **ZnFe₂O₄-TiO₂** demostraron ser capaces de reducir el Cr (IV) y degradar el naranja de metilo mediante irradiación con luz UV y visible (Eg: 2.19 eV) [97].

Sutka et al. (2015): acoplaron nanopartículas de óxido de titanio comercial (anatasa, <25 nm) con la ferrita de níquel a través de la ruta de co-precipitación. El nanomaterial híbrido **NiFe₂O₄-TiO₂** presentó una gran área superficial (91 m²g⁻¹), y una eficiente separación de cargas, a comparación de las fases puras. En general los materiales compuestos demostraron un eficiencia fotocatalítica decente (mediante luz visible), incluso 3 veces mas alta que las fases NiFe₂O₄ y TiO₂ puras. En general, estos materiales híbridos presentaron propiedades magnéticas débiles, siendo incapaces de

Capítulo 1. Antecedentes

ser recuperados por el campo magnético de un imán [98].

Kim et al. (2014): prepararon el nanomaterial híbrido $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ con una configuración tipo core-shell (núcleo-coraza) a partir de los métodos sol-gel/precipitación. El híbrido se evaluó en la reacción de water-splitting (producción de H_2), obteniendo un incremento en la actividad fotocatalítica respecto a las fases puras, debido a la sinergia entre las fases inorgánicas, que permite una eficiente separación de cargas. El experimento fotocatalítico se estudió en una mezcla agua/metanol, empleando radiación UV. [99].

Mourao et al. (2010): prepararon nanocompuestos ferrita de cobalto-óxido de titanio por el método del precursor polimérico, obteniendo híbridos con áreas superficiales mayores a las fases simples. El potencial fotocatalítico de estos materiales $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ fue evaluado bajo radiación UV, en la degradación de rodamina B y atrazina. Para el primer caso, el óxido de titanio puro mostró una mayor eficiencia en la degradación que los nanocompuestos; sin embargo, para el segundo, la eficiencia de los nanomateriales híbridos fue mayor, debido a que estos presentaron una mayor afinidad con las moléculas de la atrazina en su superficie, siendo más susceptibles a las cargas generadas en el fotocatalizador, y por tanto degradadas más fácilmente [100].

Sathiskumar et al. (2013): obtuvieron nanomateriales híbridos $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ por el método de co-precipitación. La fase magnética de ferrita de cobalto, indujo la formación de la fase termodinámica del óxido de titanio, el rutilo. El material compuesto presentó absorción óptica en el rango de luz visible (550-650 nm) debido a su band-gap de 2.8 eV. La actividad fotocatalítica de este material fue evaluada para la degradación del rojo reactivo 120 (RR120), variando la concentración del fotocatalizador para obtener un máximo de degradación. Además, estudiaron el efecto de la adición de aceptores de electrones en el medio de reacción [101].

Haw (2015): prepararon el nanomaterial híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ a través de la decoración de micropartículas de óxido de titanio decoradas con nanopartículas de ferrita de cobalto, sintetizadas por el método de co-precipitación. Los nanocompuestos

Capítulo 1. Antecedentes

ferrita de cobalto-óxido de titanio demostraron un incremento en la degradación del colorante, a comparación de la fase del TiO_2 (en este caso rutilo), debido a la baja recombinación de cargas, dado el acople entre las bandas electrónicas de los materiales inorgánicos [94].

Además de las composiciones anteriores, también se han estudiado nanomateriales híbridos $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ con las ferritas: $\text{Mn-ZnFe}_2\text{O}_4$ [102] (degradación de 2,4-diclorofenol), MgFe_2O_4 (degradación de Rodamina B) [103], CuFe_2O_4 (producción de H_2) [104] y CaFe_2O_4 (producción de H_2) [105].

De manera general e independientemente de la composición **óxido magnético- TiO_2** , la síntesis de estos **nanomateriales híbridos** suele llevarse a cabo mediante rutas de síntesis basadas en el “**crecimiento por semilla**”. En esta estrategia el medio de reacción contiene nanocristales preformados de la fase magnética la “semilla”, que sirven de sustrato primario para acomodar porciones del material fotocatalítico a través de nucleación heterogénea, al hacer reaccionar el precursor de titanio adecuado. Un caso de éxito es el de Fu et al. [106] quienes realizaron la síntesis del nanomaterial híbrido **$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$** con una arquitectura tipo core-shell (núcleo-coraza, **fig. 1.19 a**) a través de la siguiente metodología:

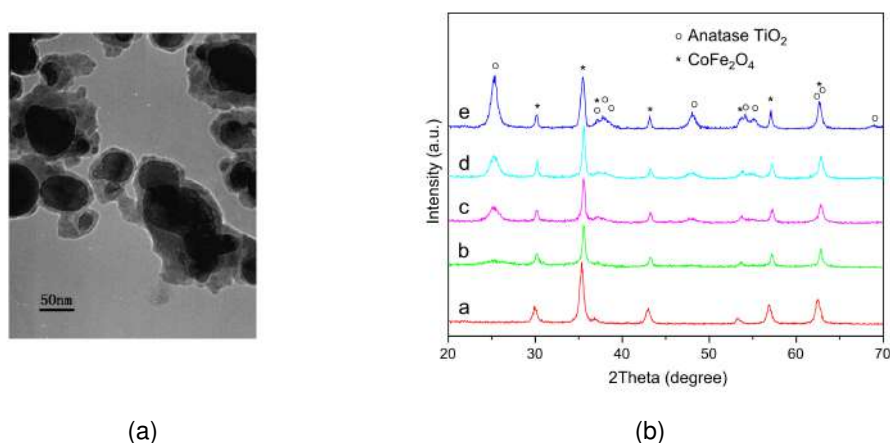


Figura 1.19: (a) Micrografía TEM del nanomaterial híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ sintetizado por el método co-precipitación/sol-gel. (b) Difractogramas de rayos X de los nanomateriales híbridos $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ con el 0 (a), 10 (b), 50(c), 70(d) y 100 (e) % de TiO_2 , respectivamente [106].

Capítulo 1. Antecedentes

(1) Síntesis de CoFe_2O_4 por co-precipitación: se prepara la fase de ferrita de cobalto a través de la reacción de los cloruros de cobalto y hierro con NaOH. Se lavan, secan y funcionalizan los sólidos obtenidos con polietilenimina (PEI).

(2) Síntesis in-situ del TiO_2 : se dispersan las nanopartículas de CoFe_2O_4 -PEI en una solución agua:etanol (acidificada con HCl), y se le añade una solución de isopropóxido de titanio. Se deja la mezcla en agitación durante 8 horas, se recuperan y lavan las nanopartículas híbridas por centrifugado, para finalmente tratarlas térmicamente a 450 °C durante 1 hora.

La micrografía electrónica del nanomaterial híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ presenta partículas compuestas por un núcleo magnético, cubiertas con una capa de material con menor densidad electrónica (evidenciada por el contraste de imagen), que corresponde al óxido de titanio. Su análisis por difracción de rayos X (**fig. 1.19 b**) demostró la co-existencia de las fases cristalinas asociadas a los dos óxidos inorgánicos. De manera similar al estudio de Fu et al., en la gran mayoría de las investigaciones relacionadas con la síntesis de los nanomateriales híbridos óxido magnético- TiO_2 , primero se trata térmicamente la semilla MFe_2O_4 (previo a la incorporación de la segunda fase), se incorpora la fase TiO_2 , y se aplica un segundo tratamiento térmico, para cristalizar el óxido de titanio. Al retirar las semillas de su medio de reacción original se incrementa la posibilidad de formar aglomerados, y aun más al tratarlas térmicamente, por lo que se disminuye el área disponible a "decorar", además se incrementa el número de pasos en la síntesis del nanomaterial híbrido.

Capítulo 1. Antecedentes

1.6. Microemulsiones

Las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables de dos líquidos inmiscibles (usualmente agua y aceite), estabilizados por una monocapa interfacial de moléculas surfactantes con un adecuado balance hidrófilo-lipófilo (HLB); ópticamente son isotrópicas y transparentes [107]. A diferencia de las emulsiones (que requieren un aporte de energía para su formación) las microemulsiones se forman espontáneamente al mezclar sus componentes, una vez que las condiciones de composición y temperatura son las adecuadas. Generalmente se les clasifica en tres categorías (**fig. 1.20**): las de agua-en-aceite (W/O por sus siglas en inglés), las de aceite-en-agua (O/W) y las bicontinuas. Las primeras dos consisten en gotas (2-10 nm) monodispersas de aceite y agua, dispersas en una fase continua oleosa (W/O) y acuosa (O/W), respectivamente. Las terceras, se obtienen cuando el HLB del sistema tensioactivo se encuentra balanceado, y consisten de canales continuos de agua y aceite que forman una estructura tipo esponja.

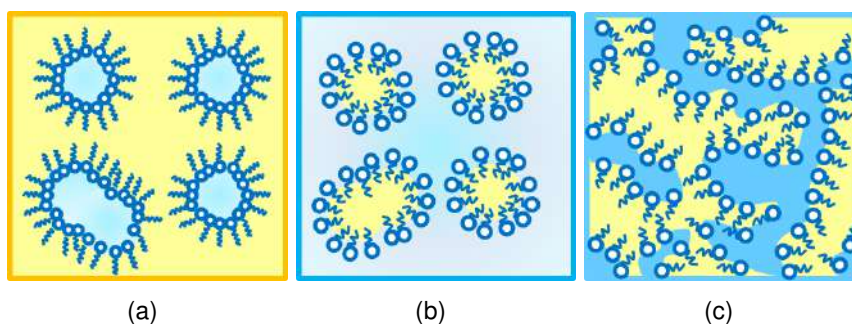


Figura 1.20: Clasificación de microemulsiones y sus respectivas estructuras: (a) W/O agua-en-aceite, (b) O/W aceite-en-agua y (c) bicontinuas. Las regiones en amarillo representan el aceite y las azules el agua; la estructura que representa al surfactante divide estas regiones.

La estabilidad termodinámica de las microemulsiones se debe a la combinación de las tensiones interfaciales tan bajas que presenta (10^{-2} a 10^{-3} mN/m) y a la gran entropía de mezclado de sus gotas; por ello, se comportan como un sistema dinámico, en el que las gotas colisionan constantemente (movimiento Browniano). Como consecuencia, las capas de surfactante pueden romperse (debido a la fuerza de los choques entre gotas) provocando la formación de dímeros transitorios que permiten el intercambio del contenido interior de las gotas, lo cual ocurre en el orden de mili a microsegundos [108, 109]. Aunado a esto, propiedades como su baja viscosidad,

Capítulo 1. Antecedentes

y una alta capacidad de solubilización, les permiten ser utilizadas en numerosas áreas (detergencia, farmacia, lubricantes, pinturas, alimentos, recuperación terciaria de petróleo, etc.), dentro de las que podemos destacar la síntesis de nanomateriales. El uso de microemulsiones como medio de reacción permite obtener materiales a escala nanométrica, con un alto grado de control de tamaño de partícula y composición química, sin uso de equipos costosos y bajo condiciones suaves de preparación. En este sentido, existe la posibilidad de preparar nanomateriales usando los diversos tipos de microemulsión. Por un lado, las microemulsiones agua-en-aceite (W/O) han sido aprovechadas desde principios de los años 80's para la síntesis de una variedad de nanopartículas metálicas, óxidos metálicos (ej. perovskitas y espinelas) y quantum-dots, por lo cual este método puede ser considerado como una técnica tradicional [110]. Por otro lado, la síntesis de nanomateriales a través de microemulsiones agua-en-aceite (W/O) ha sido recientemente implementada, logrando obtener diversos tipos de nanopartículas bajo condiciones más ecológicas y con ventajas económicas y de proceso [10].

1.6.1. *Microemulsiones aceite-en-agua como medio de reacción*

El método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) consiste en el uso de precursores metalorgánicos, disueltos en gotas de aceite de escala nanométrica, estabilizadas por un surfactante hidrofílico y dispersas en una fase continua acuosa; éstas microemulsiones se hacen reaccionar mediante la adición del agente precipitante adecuado, que se añade directamente en la fase continua acuosa, sin comprometer la estabilidad termodinámica de la microemulsión ni el tamaño de gota. Una vez añadido el agente precipitante se promueve el intercambio de reactivos a través de la interface agua/aceite, desencadenando reacciones de precipitación confinadas en la nanogotas (efecto nanoreactor), que dirigen a su vez la nucleación y el crecimiento de las fases inorgánicas de interés, de acuerdo al tipo de precursores organometálicos disueltos en la fase oleosa. Es de importancia hacer notar que contrario al método tradicional, las reacciones en microemulsiones O/W se llevan a cabo en medio acuoso (al ser el agua la fase continua), y mediante el uso de un solo sistema de microemulsión (el método W/O requiere generalmente de dos microemulsiones, una que contiene los precursores y otra el agente precipitante), por lo tanto se reduce el uso de solventes orgánicos. Con

Capítulo 1. Antecedentes

éste método ha sido posible sintetizar exitosamente nanopartículas de Pt, Pd y Rh, así como de CeO_2 . Además, a pesar de realizar la síntesis en condiciones suaves, se han obtenido materiales con estructura cristalina definida incluso para materiales más complejos como las espinelas (ferritas Mn-Zn). También se ha explorado la síntesis de nanopartículas de ZrO_2 , TiO_2 y $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ los cuales presentaron una buena actividad catalítica para la oxidación de CO [111]. Asimismo, se han sintetizado nanopartículas de ZnO de diversas morfologías [112], CeO_2 dopado con Eu, CeO_2 dopado con Sm, ZrO_2 dopado con Eu [113] y óxidos mixtos CuO/CeO para la degradación fotocatalítica del colorante índigo carmín [114].

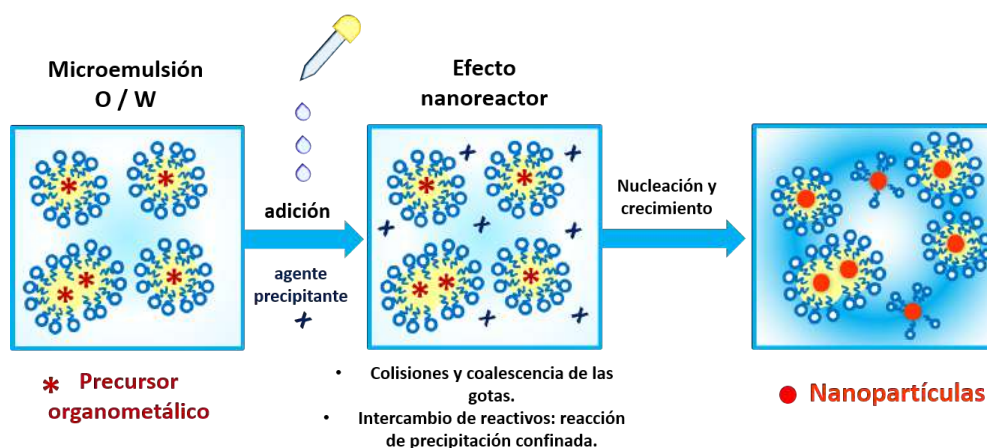


Figura 1.21: Esquema del método de reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) para la síntesis de nanopartículas inorgánicas.

Capítulo 2.

Objetivos e hipótesis

2.1. *Objetivo general*

Llevar a cabo la síntesis controlada de **nanomateriales** inorgánicos **simples** (un componente) e **híbridos** (dos componentes), a través de estrategias basadas en el **método de reacción de microemulsión aceite-en-agua (O/W)**. Como componentes se plantea utilizar una ferrita tipo espinela (MFe_2O_4 : Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) y el óxido de titanio (TiO_2). Caracterizar a detalle los nanomateriales sintetizados y evaluar su desempeño en la **producción de hidrógeno**, por medio de la **reacción fotocatalítica de water-splitting** (disociación de la molécula de agua).

2.2. *Objetivos particulares*

- Formular y caracterizar (comportamiento físico y conductividad eléctrica) los sistemas de microemulsión para las síntesis de las ferritas tipo espinela y el óxido de titanio.
- Realizar la síntesis en microemulsión de los nanomateriales simples (un componente): $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ y TiO_2 .
- Desarrollar y estudiar estrategias de síntesis en microemulsión para la preparación de nanomateriales híbridos (dos componentes): $CoFe_2O_4-TiO_2$, $NiFe_2O_4-TiO_2$ y $ZnFe_2O_4-TiO_2$.
- Llevar a cabo la caracterización estructural (difracción de rayos X), morfológica (microscopía electrónica de barrido y transmisión), óptica (espectroscopia ultravioleta-visible), química (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X), textural

Capítulo 2. Objetivos e hipótesis

(adsorción-desorción de nitrógeno), y magnética (magnetometría de muestra vibrante) de los sistemas inorgánicos simples e híbridos.

- Llevar a cabo la evaluación fotocatalítica de los sistemas de uno y dos componentes a través de la reacción de la disociación de la molécula de agua (water-splitting), para la producción de hidrógeno molecular.
- Relacionar el desempeño fotocatalítico de los nanomateriales simples e híbridos con las propiedades y características que estos exhiben.

2.3. Hipótesis

Los nanomateriales simples, MFe_2O_4 (M: Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) y TiO_2 , e híbridos, $MFe_2O_4-TiO_2$, podrán ser sintetizados mediante **estrategias de síntesis** basadas en el **método de reacción en microemulsión aceite-en-agua**; obteniendo al menos un decorado parcial de las fases de óxido de hierro con la fase TiO_2 . Los nanomateriales simples presentarán las **propiedades inherentes a sus fases** (ej. TiO_2 : absorción óptica en la región UV y buenas propiedades fotocatalíticas, MFe_2O_4 : absorción óptica en la región de luz visible y susceptibilidad magnética), así como **características impuestas por el método de síntesis** (composiciones homogéneas y grandes áreas superficiales); estos serán integrados en **una sola plataforma multifuncional**, es decir los nanomateriales híbridos, a través de la unión de sus interfaces. Se espera que los nanomateriales de dos componentes presenten **absorción óptica** a lo largo de la **región UV y visible**, así como una **respuesta fotocatalítica sinérgica** debido al acoplamiento de sus fases (heterounión $MFe_2O_4-TiO_2$). Además, su **respuesta magnética** (a excepción del TiO_2 simple) podría facilitar su recolección del medio líquido de reacción mediante la aplicación de un campo magnético externo, un imán.

Capítulo 3.

Desarrollo experimental

3.1. *Reactivos, materiales y equipos*

A continuación se enlistan los reactivos químicos, material de vidrio y equipo de laboratorio, utilizados para la síntesis por microemulsión de los nanomateriales simples (MFe_2O_4 y TiO_2) e híbridos ($MFe_2O_4-TiO_2$), así como aquellos empleados durante la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno molecular a través de la reacción de water-splitting.

3.1.1. *Síntesis de nanomateriales por microemulsión*

Aceite : Isooctano C_8H_{18} , CHROMASOLV Plus para HPLC (>99.5 %) Sigma-Aldrich.

Surfactante : SynperonicTM 91/5 $C_{19}O_6H_{40}$ CRODA. HLB: 11.6, punto de enturbiamiento: 36 °C.

Agua : H_2O desionizada, conductividad eléctrica de $1.6 \mu cm^{-1}$.

Precursores organometálicos tipo 2-etilhexanoato: 2-etilhexanoato de hierro (III) (2EH-Fe; $C_{24}H_{45}O_6Fe$, 50 % nominal en aceites minerales), 2-etilhexanoato de Titanio (IV) (2EH-Ti; $C_{32}H_{60}O_8Ti$, 97 %), 2-etilhexanoato de Zinc (II) (2EH-Zn; $C_{16}H_{30}O_4Zn$, 80 % en aceites minerales), de Alfa Aesar. 2-etilhexanoato de Cobalto (II) (2EH-Co; $C_{16}H_{30}O_4Co$, solución al 65 wt % en aceites minerales) y 2-etilhexanoato de Níquel (II) (2EH-Ni; $C_{16}H_{30}O_4Ni$, 78 % en ácido 2-etilhexanoico) de Sigma-Adrich.

Solventes : Isopropanol C_3H_8O , grado reactivo analítico ACS(BDH® VWR chemicals). Acetona C_3H_6O , grado reactivo analítico ACS(BDH VWR analytical). Cloroformo $CHCl_3$, grado reactivo analítico ACS (Fisher Scientific).

Capítulo 3. Desarrollo experimental

Agentes precipitantes : Hidróxido de tetrametil amonio TMAH $C_4H_{13}NO_5 \cdot H_2O$ (>97 %), e hidróxido de amonio NH_4OH (solución al 28.0-30.0 %) de Sigma-Aldrich.

Material de vidrio : Frascos de vidrio con tapa (volumen en función de la cantidad de microemulsión a preparar: 50, 100 y 1000 mL), cristalizadores (empleado como baño de agua), y pipetas Pasteur.

Equipo de laboratorio : balanza de precisión Adventur Pro AV3102 (OHAUS), balanza analítica Pioneer PA214 (OHAUS), parrilla de agitación y calentamiento con sensor externo de temperatura (Corning), pHmetro ORION (Thermo Scientific), conductímetro Orion Star A212 (Thermo Scientific) , agitador Vortex STD con control de velocidad (Fisher Scientific), centrifuga refrigerada modelo 5810-R (Eppendorf) y termostato de inmersión digital (model 7306 PolyScience).

3.1.2. Evaluación fotocatalítica (producción de H_2 por water-splitting)

Reactivos químicos : agua destilada (H_2O) y metanol (CH_4O , grado HPLC) J.T. Baker, fotocatalizadores sintetizados: nanomateriales simples (MFe_2O_4 y TiO_2) y nanomateriales híbridos ($MFe_2O_4-TiO_2$). Nitrógeno gaseoso ultra-puro grado 5.0 (N_2 : >99.998 %), de INFRA.

Material y equipo : fotorreactor (**fig.3.1**): tubo de cuarzo (20 cm de altura / 4.5 cm de diámetro / espesor de 2 mm), bridas ciegas de acero, varillas roscadas, empaques circulares y septa para muestreo.

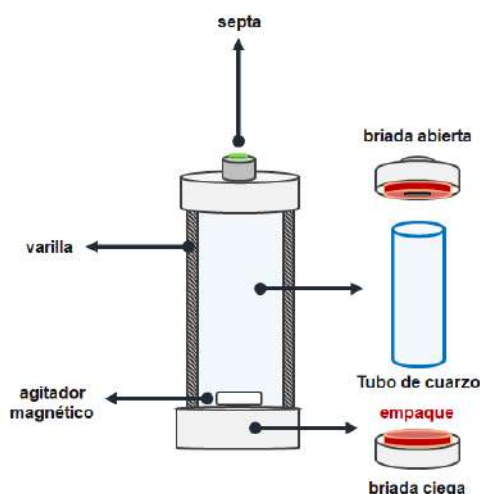


Figura 3.1: Esquema del fotorreactor empleado para la evaluación fotocatalítica.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

Fuente de iluminación: lámpara de luz blanca mercurial de 250 Watts, PHILIPS (MH/U 250W/640). Sistema de detección de H₂: Cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 580, con detector de conductividad térmica (TCD). Jeringa de precisión analítica de 1 mL, marca VICI Precision Sampling, inc. Parrilla de agitación, marca Corning. Agitador magnético. Sistema de ventilación (calentador) y sensor externo de temperatura.

3.2. Metodología

3.2.1. Síntesis de nanomateriales

La formulación y síntesis de las ferritas tipo espinela se describe para la composición CoFe₂O₄ (también denominada CFO); posteriormente se resumen los cambios efectuados para obtener las ferritas de níquel (denominada NFO) y zinc (denominada ZFO). Con el propósito de obtener los nanomateriales híbridos MFe₂O₄-TiO₂, se desarrollaron dos estrategias de síntesis basadas en el método de reacción en microemulsión aceite-en-agua para la obtención de los materiales de un componente, las ferritas tipo espinela y el óxido de titanio. Estas rutas fueron implementadas con la composición CoFe₂O₄-TiO₂ (CFO-TiO₂), posteriormente se seleccionó una de las estrategias propuestas para llevar a cabo la síntesis de las nanomateriales híbridos NiFe₂O₄-TiO₂ (NFO-TiO₂) y ZnFe₂O₄-TiO₂ (ZFO-TiO₂).

3.2.1.1. Nanomateriales simples: un componente

Ferritas tipo espinela: formulación y síntesis

Las nanopartículas (NPs) de CoFe₂O₄ fueron sintetizadas por el método de microemulsión aceite en agua [10, 11]; para ello se formularon sistemas pseudo-ternarios compuestos de aceite (O), surfactante (S) y agua desionizada (W), con una composición porcentual en peso (wt %) 20-20-60, respectivamente. Con base a estudios anteriores se ha demostrado la efectividad de esta composición para obtener microemulsiones del tipo O/W, usando precursores organometálicos del tipo 2-etilhexanoato, y bajo las condiciones de temperatura adecuadas. Como aceite se usó isooctano y como surfactante el SynperonicTM 91/5. Los precursores organometálicos 2EH-Fe(III) y 2EH-Co(II), en una relación molar Fe:Co 2:1, fueron disueltos previamente

Capítulo 3. Desarrollo experimental

en el isooctano (Fe: 1.86 wt% y Co 0.98 wt%, respecto al aceite) para formar la fase oleosa. Los reactivos se pesaron y mezclaron en un frasco con tapa, el cual fue posteriormente colocado en un baño de agua con control de temperatura, para estudiar el comportamiento fásico (aspecto visual en función de la temperatura) del sistema pseudo-ternario en un rango de 15 a 60 °C. Durante el estudio fásico se emplearon filtros polarizadores para descartar la presencia de cristales líquidos, que presentan birrefringencia. Una vez determinado el rango de temperatura en el que se forma la microemulsión O/W, se eligió una temperatura de 46 °C para llevar a cabo la reacción. Para ello se añadió el agente precipitante, una solución 1 molar de TMAH (1M), hasta alcanzar un pH de 12 a 12.45, bajo agitación magnética constante. Las condiciones de temperatura y agitación se mantuvieron por 24 horas.

En la **fig.3.2** se esquematiza el procedimiento general para la preparación por microemulsión O/W de las nanopartículas de ferrita de cobalto.

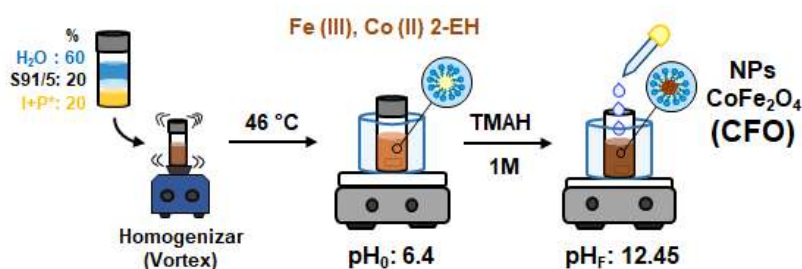


Figura 3.2: Esquema general para la preparación de nanopartículas CFO por el método de reacción en microemulsión O/W. * P: precursores organometálicos 2-etilhexanoato de cobalto (II) y 2-etilhexanoato de hierro (III), I: Isooctano, pH_0 : $pH_{inicial}$ y pH_F : pH final.

De manera similar a la síntesis de $CoFe_2O_4$, se realizó la síntesis de las composiciones $NiFe_2O_4$ (NFO) y $ZnFe_2O_4$ (ZFO), sustituyendo el precursor 2EH-Co(II) por 2EH-Ni(II), en el caso de la ferrita de níquel, y por 2EH-Zn(II), para la ferrita de zinc. Se mantuvo la relación molar 2:1 entre el hierro (III) y el metal divalente. La **tabla 3.1** resume las condiciones de síntesis para estos dos sistemas.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

Tabla 3.1: Formulación de las microemulsiones O/W para la síntesis de nanomateriales simples: ferritas espinela. * FO: isoctano, S: synperonic 91/5, W: agua desionizada, ME: microemulsión.

Material	% Fe	% M	% FO	% S	% W	T (°C) rxn en ME
CoFe₂O₄ (CFO)	1.86	Co: 0.98	20	20	60	46
NiFe₂O₄ (NFO)	1.86	Ni: 0.97	20	20	60	41
ZnFe₂O₄ (ZFO)	1.86	Zn: 1.08	20	20	60	40

Óxido de titanio: formulación y síntesis

Los nanomateriales de TiO₂ fueron sintetizados empleando un sistema pseudo-ternario con una composición O/S/W similar a la de las ferritas tipo espinela, 20-20-60 wt%. En este caso se usó el precursor 2-EH Ti (IV), que se disolvió previamente en isoctano, considerando un 1.19 % wt del metal respecto al aceite. Los reactivos fueron pesados y mezclados dentro de un frasco con tapa, para después realizar el estudio del comportamiento fásico en función de la temperatura.

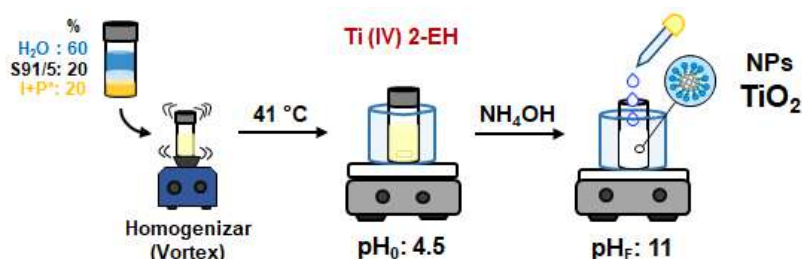


Figura 3.3: Esquema general para la preparación de TiO₂ por el método de reacción en microemulsión. *P: precursores organometálicos 2-etilhexanoato de titanio (IV), I: Isoctano, pH₀: pH inicial y pH_F: pH final.

Tabla 3.2: Formulación de la microemulsión para la síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio. *FO: isoctano, S: synperonic 91/5, W: agua desionizada, ME: microemulsión.

% Ti	% FO	% S	% W	T (°C) rxn en ME
1.19	20	20	60	27
1.19	20	20	60	41

Se eligió llevar a cabo la reacción en microemulsión a 41 °C, debido a la proximidad con la temperatura de formación de las microemulsiones para la síntesis de las ferritas. Para ello se añadió NH₄OH (solución concentrada) hasta alcanzar un pH de 11. Las condiciones de temperatura y agitación se mantuvieron durante 24 horas. En la **fig.3.3**, se esquematiza el procedimiento para la preparación por microemulsión de los nanomateriales de óxido de titanio.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.2.1.2. *Nanomateriales híbridos: dos componentes*

Nanomateriales híbridos $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Estrategia de impregnación :

Simultáneamente, y en frascos separados, se prepararon las nanopartículas simples de óxido de titanio y ferrita de cobalto. Después de 24 horas de reacción, la temperatura de la microemulsión de las nanopartículas de CoFe_2O_4 se ajustó a $41\text{ }^\circ\text{C}$, el intervalo en el que esta microemulsión es estable se incrementa debido al efecto de dilución al agregar el agente precipitante (TMAH). Una vez ajustada su temperatura se le depositó la microemulsión de nanopartículas de TiO_2 . La mezcla resultante se mantuvo en agitación por 15 minutos, para después agregar acetona en un volumen equivalente a la mezcla de las microemulsiones de ferrita de cobalto y óxido de titanio (**fig. 3.4**). La adición en exceso de este solvente promueve la desestabilización del sistema coloidal, permitiendo a su vez la impregnación entre las fases.

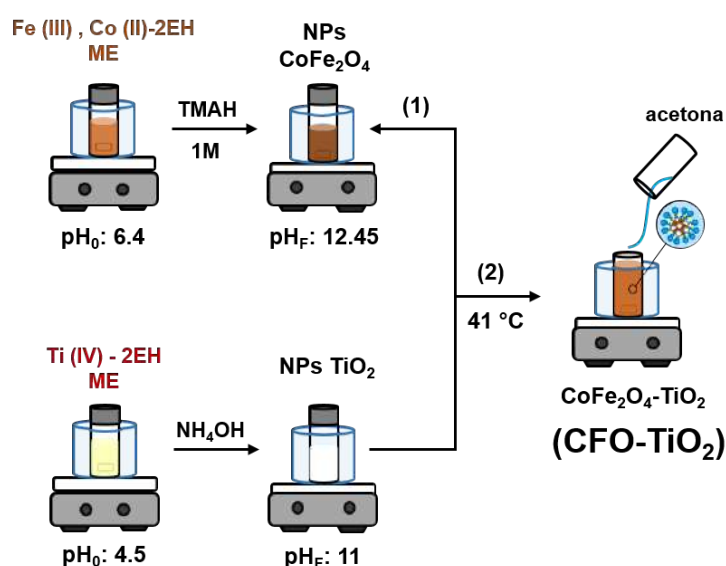


Figura 3.4: Esquema general para la preparación de los nanomateriales híbridos CFO-TiO_2 por el método de microemulsión O/W, estrategia *impregnación*.

Estrategia semilla :

En una primera etapa, las nanopartículas simples de ferrita de cobalto fueron sintetizadas por el método de microemulsión O/W. Después de las 24 horas de reacción se le agregó la cantidad requerida de NH_4OH (determinada en el método

Capítulo 3. Desarrollo experimental

de impregnación), para la posterior precipitación de TiO_2 . La temperatura del sistema resultante fue ajustada a $41\text{ }^\circ\text{C}$. Como segunda etapa, la microemulsión del precursor 2EH-Ti(IV) fue preparada y depositada sobre la microemulsión de nanopartículas de ferrita (fig. 3.5). En este punto la superficie de las nanopartículas de ferrita de cobalto son empleadas como semilla de nucleación y crecimiento para las nanopartículas de óxido de titanio. Las condiciones de agitación y temperatura se mantuvieron durante 24 horas.

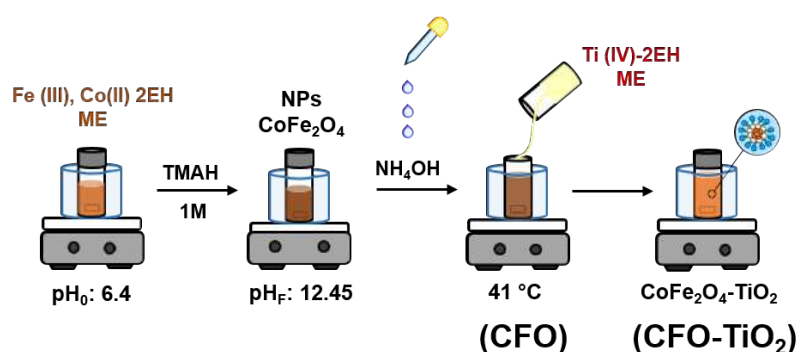


Figura 3.5: Esquema general para la preparación de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ por el método de microemulsión O/W, estrategia *semilla*.

Nanomateriales híbridos $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$

En cuanto a la obtención de los sistemas de dos componentes con ferrita de níquel y zinc, se siguió la estrategia de *impregnación*, la justificación de ello se sustenta con los resultados obtenidos del sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$. Respecto a la metodología descrita originalmente, se sustituye la síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto por las de níquel y zinc, para preparar las composiciones $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, respectivamente.

Purificación, secado y tratamiento térmico :

Los materiales sólidos sintetizados (simples e híbridos) se separaron del medio de microemulsión; para ello, se añadió acetona para desestabilizar, y después se les centrifugó. Se prosiguió realizando lavados por centrifugado con solventes de distinta polaridad (mezcla agua-acetona, isopropanol y cloroformo) para remover restos de microemulsión y subproductos. Los productos sólidos fueron secados en una estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, y molidos en un mortero de ágata. Además se les trató térmicamente a

Capítulo 3. Desarrollo experimental

450 o 500 °C (especificado en el capítulo de resultados) durante 300 minutos, bajo una rampa de 5 °C/min y en atmósfera de aire, y nuevamente pulverizados usando el mortero ágata. El procedimiento general para la purificación, secado y tratamiento térmico de las nanopartículas obtenidas se esquematiza en la **fig. 3.6**

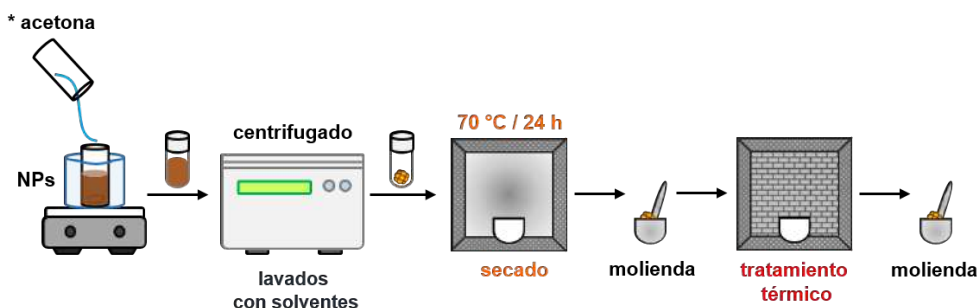


Figura 3.6: Esquema general de la purificación, secado y tratamiento térmico de los nanomateriales sintetizados.*acetona: a excepción de la estrategia de impregnación.

3.2.2. Producción fotocatalítica de H_2 por water-splitting

Dentro del fotorreactor (**fig.3.7**) se vertió una suspensión de 200 mg del fotocatalizador (nanomateriales sintetizados y tratados térmicamente) en 200 mL de agua destilada, previamente homogenizada en un baño de ultrasonido. A esta dispersión, se le agregó 4 mL de metanol. Posteriormente, el reactor fotocatalítico fue sellado y colocado a un costado (14 cm de distancia) de la fuente de iluminación, encendida previamente, manteniendo agitación magnética constante. La temperatura del fotorreactor se mantuvo a 40 y 50 °C, usando un sistema de calefacción. Se tomó muestra del gas producido cada 120 minutos durante 8 horas, usando una jeringa de alta precisión. Se aplicaron las mismas condiciones experimentales durante un tiempo total de 24 horas, por lo que se muestreó también la última hora. La detección de H_2 se realizó mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Usando el software TotalChrom navigator CG3 se midió el área de la señal del hidrógeno molecular, para después convertirla a micromoles de hidrógeno (μmolH_2), considerando factores como la geometría del reactor.

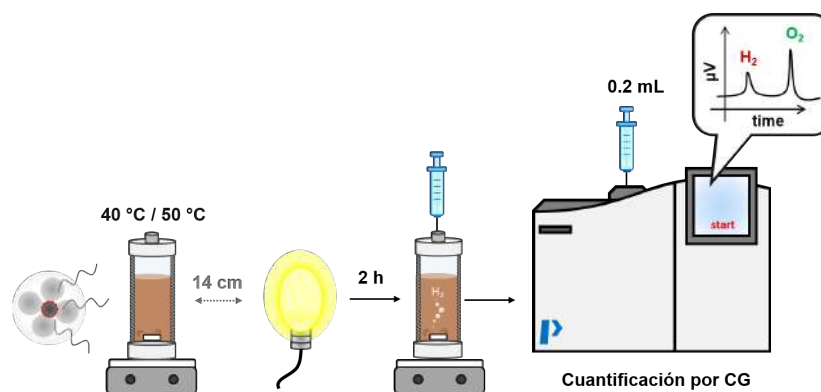


Figura 3.7: Esquema general del procedimiento llevado a cabo para la evaluación fotocatalítica (producción de H₂ por water-splitting) de los nanomateriales simples e híbridos.

3.3. Caracterización de los sistemas de microemulsión

3.3.1. Conductividad eléctrica y comportamiento fásico

La conductividad eléctrica de los sistemas pseudo-ternarios (2EH-M en isooctano / agua / surfactante) fue medida en función de la temperatura. Para ello, se preparó un volumen de microemulsión igual a 18 mL, en cual se introdujo el electrodo conectado al conductímetro Orion Star A212. El sistema de microemulsión se mantuvo cerrado (para evitar cambios en la composición debido a la evaporación) y bajo agitación constante, durante todo el experimento. A la par se monitoreó el aspecto visual de los sistemas pseudo-ternarios, haciendo uso de lentes polarizadores en el caso de observar birrefringencia. Se realizaron barridos de temperatura desde los 10 a los 50 y 60 °C, para los sistemas de síntesis CFO y TiO₂, respectivamente.

3.4. Caracterización de los nanomateriales simples e híbridos

3.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de los nanomateriales obtenidos se monitoreó por TGA. Los materiales se sometieron a un programa de temperatura controlada, desde temperatura ambiente hasta los 900 °C, con una rampa de 10 °C por minuto, en atmósfera de aire. Se usó un equipo TGA Q600 de TA instruments. Adicionalmente, también por TGA, se determinó la capacidad de adsorción-desorción de agua de los nanomateriales tratados térmicamente. En este caso, las muestras fueron sometidas a un proceso previo de limpieza (130 °C/20 min, flujo de N₂), para su posterior exposición

Capítulo 3. Desarrollo experimental

a vapor de agua, mientras se sigue su cambio en peso, a una temperatura constante de 35 °C.

3.4.2. *Difracción de rayos X (XRD)*

La estructura cristalina de los nanomateriales simples e híbridos, sintetizados y tratados térmicamente, se determinó mediante la técnica de difracción de XRD, usando un difractómetro PANalytical Empyrean, con radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$: 0.15418 nm), bajo condiciones de trabajo de 45 kV y 40 mA. Los difractogramas fueron medidos en el rango de 5 a 100 ° en dos theta (2θ), con un tamaño de paso de 0.0167113° y un tiempo por paso de 59.69 segundos.

3.4.3. *Microscopía electrónica*

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las nanopartículas simples e híbridas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), usando un equipo Nova NanoSEM200 acoplado con un sistema de microanálisis marca Oxford Modelo INCA X-Sight, con el que se realizó el análisis composicional de las muestras. Se trabajó con una potencia de 15 kV. Para el estudio de las muestras, se les dispersó en isopropanol y se les depositó sobre sustratos de aluminio.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-STEM)

Las ferritas tipo espinela, el óxido de titanio, y los nanomateriales híbridos $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ se examinaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, modalidad de barrido (HRTEM-STEM). Se utilizó un equipo TEM JEM 2200FS de JEOL, que posee una resolución de 0.1 nm. Se trabajó con una potencia de 200 KV. Además, para los nanomateriales híbridos, se realizó un estudio semicuantitativo por microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y mapeo elemental, para estudiar su composición. Para su análisis, las muestras fueron dispersadas en isopropanol, y depositadas en rejillas de cobre.

3.4.4. *Propiedades texturales*

Las propiedades texturales (área superficial específica (SSA), tamaño (P_D) y volumen de poro (P_V)) de los nanomateriales tratados térmicamente, fueron

Capítulo 3. Desarrollo experimental

determinadas por adsorción-desorción física de gas nitrógeno (N_2) a una temperatura constante de 77 K (196.15 °C); se llevó a cabo un proceso previo de limpieza (desgasificación) a 150 °C por 3 horas. Se usó el equipo Autosorb Automated Gas Sorption System de Quantachrome. El cálculo del SSA se realizó por el método BET (Brunauer, Emmett-Teller), mientras que los valores de P_D y P_V se determinaron por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

3.4.5. ***Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis***

Los espectros de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis) correspondientes a los sólidos tratados térmicamente, fueron adquiridos mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de Agilent Technologies. Se empleó una esfera de integración, y un disco de Ba_2SO_4 (100 % de reflectancia) como material de referencia. Las mediciones se realizaron de 200 a 1000 nm.

3.4.6. ***Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)***

La composición química superficial de los nanomateriales tratados térmicamente se estudió a través de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se utilizó un equipo Thermo Scientific Escalab 250 Xi, operado con una presión de trabajo de 10^{-10} mbar, y a condiciones de voltaje y poder de 14 kV y 350 W, respectivamente. Se empleó una fuente de excitación $AlK\alpha$ (1486.68 eV) como generadora de fotoelectrones. Los espectros adquiridos fueron deconvolucionados mediante el software Thermo Advantage software V 5.41; las energías de enlace se referenciaron respecto a la señal del carbono (1s) en 284.8 eV.

3.4.7. ***Propiedades magnéticas***

El comportamiento magnético de las ferritas tipo espinela y los nanomateriales híbridos $MFe_2O_4-TiO_2$, a temperatura ambiente (300 K), se determinó mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM). Se utilizó un magnetómetro SQUID modo VSM (Quantum design PMMS), bajo un campo magnético de + 60, 000 Oe. Los valores de magnetización se reportan por gramo de material (emu/g).

Capítulo 4.

Resultados

4.1. Síntesis de nanomateriales simples MFO y TiO_2

Para la síntesis de las fases MFO (MFe_2O_4), los precursores tipo 2-etilhexanoato de hierro (III) y del metal divalente de interés (Co, Ni y Zn) fueron disueltos en isooctano (el aceite) y posteriormente incorporados a una mezcla de surfactante hidrofílico Synperonic 91/5 y agua, en la composición porcentual en peso igual a 20-20-60 (aceite-surfactante-agua) preparada bajo la metodología descrita en la parte experimental. Una solución translúcida de tonalidad café (debido a la coloración de los precursores organometálicos) con baja viscosidad y sin birrefringencia fue obtenida en un rango de 45 a 55 °C; su conductividad eléctrica (**fig.4.1**) y aspecto (**fig.4.2**) sugieren la formación de una microemulsión compuesta por gotas de aceite nanométricas dispersas en una fase acuosa continua (microemulsión O/W). Por debajo de los 45 °C una solución de aspecto turbio y tonalidad café oscura fue obtenida, mientras que por encima de los 55 °C se propició la segregación de las fases aceite-agua.

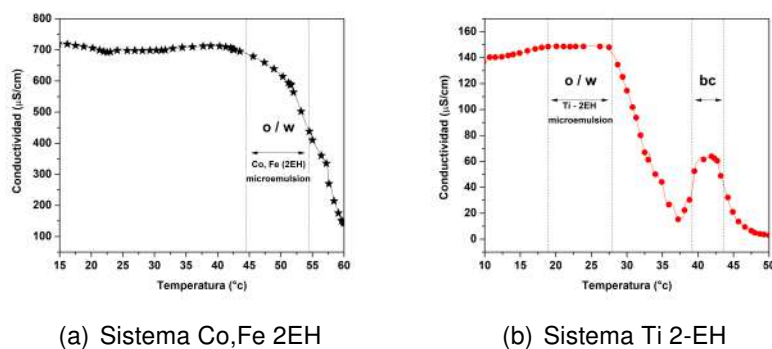


Figura 4.1: Medición de conductividad eléctrica en función de la temperatura, para los sistemas de síntesis de los nanomateriales simples CFO (Co,Fe 2EH) y TiO_2 (Ti 2-EH).

Capítulo 4. Resultados

En la temperatura en la que se forma la microemulsión O/W, se añadió la base soluble en agua TMAH, que es una fuente de especies OH^- . Dado que los precursores metalorgánicos están disueltos en gotas de aceite y el agente precipitante en la fase acuosa, el contacto entre estos se da a través de la interface agua-aceite (estabilizada por una monocapa de surfactante). El exceso de la base orgánica dirigió la formación de las ferritas espinela, que se presume sucede a través de la reacción entre hidróxidos de hierro y del metal divalente, a su vez formados por el intercambio de ligantes 2-etilhexanoato por los grupos hidroxilo del TMAH ($\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^-$). Puesto que las reacciones mencionadas ocurren de manera confinada, se formaron precipitados sólidos con partículas de tamaño nanométrico. Después de 24 horas de reacción, se agregó isopropanol para desestabilizar el sistema de microemulsión y propiciar la sedimentación de los nanomateriales obtenidos. La coloración y propiedades magnéticas (en el caso de la ferrita de cobalto) de estos sugieren la formación de los nanomateriales MFO (M: Co, Ni y Zn). Se recuperó el sólido por centrifugado y se lavó con solventes de distinta polaridad para remover productos secundarios de la reacción y surfactante.

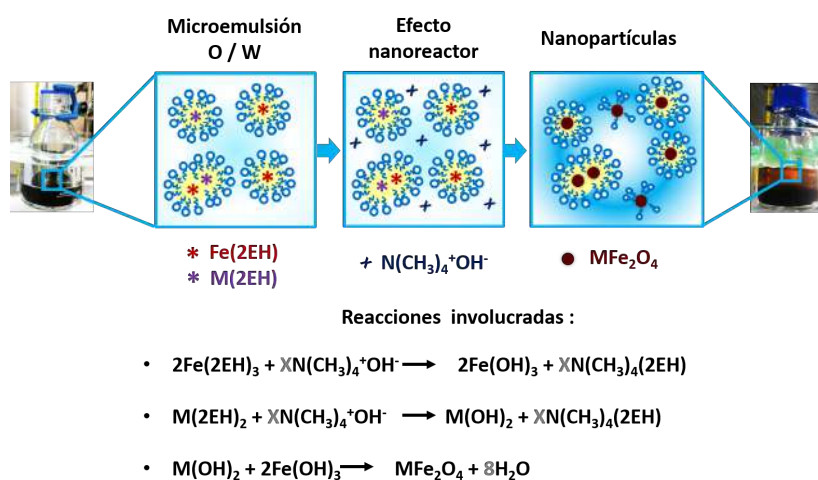


Figura 4.2: Esquema general del método reacción en microemulsión aceite-en-agua (O/W) para la síntesis de nanomateriales simples MFO (MFe_2O_4 , M: Co, Ni y Zn).

Similar a las ferritas, la síntesis del óxido de titanio se llevó a cabo a través de una formulación porcentual en peso aceite-surfactante-agua igual a 20-20-60, con el precursor titanio (IV) 2-etilhexanoato (Ti (IV)-2EH) disuelto en la fase oleosa (isooctano) y añadido a una mezcla de synperonic 91/5 y agua desionizada, como se detalló en la metodología. Usando este sistema pseudo-ternario se obtuvo una solución

Capítulo 4. Resultados

transparente, fluida e isotrópica de 19 a 27 °C; fuera de este intervalo se formó una solución de aspecto blanco y turbio, a excepción del rango de 40 a 43 °C, donde nuevamente se formó una solución transparente e isotrópica. De acuerdo a mediciones de conductividad (**fig.4.1**), el sistema isotrópico formado a temperaturas más bajas corresponde a una microemulsión O/W, mientras que el formado a temperaturas más altas corresponde a una microemulsión del tipo bicontinua. Las temperaturas de formación de microemulsión se modificaron respecto a las del sistema preparado para la síntesis de las fases MFO, debido al cambio en el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) del sistema [71]. Dentro del rango en el que la temperatura de formación de la microemulsión del Ti (IV) 2-EH, se empata con las de las microemulsiones O/W de los nanomateriales MFO, se añadió directamente la base soluble en agua (NH_4^+OH^- en exceso) propiciando la formación de precipitados sólidos, que cambiaron el aspecto transparente de la microemulsión a un sistema blanco y turbio (**fig.4.3**), lo cual sugiere la formación del óxido de titanio. Después de 24 horas de reacción, se agregó isopropanol para desestabilizar el sistema y propiciar la sedimentación del nanomaterial. La recuperación del sólido y su purificación se realizó de la misma manera que la correspondiente a las ferritas sintetizadas. En los siguientes puntos se presentan y discuten los resultados más relevantes obtenidos de la caracterización de los nanomateriales sintetizados a través de microemulsiones.

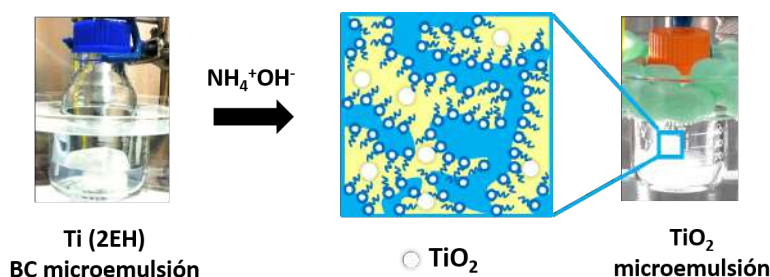


Figura 4.3: Esquema general del método reacción en microemulsión para la síntesis del nanomaterial simple óxido de titanio (TiO_2).

Capítulo 4. Resultados

4.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

La **fig. 4.4** presenta el termograma de porcentaje de pérdida en peso correspondiente al producto sólido obtenido de la reacción en microemulsión, para la síntesis del nanomaterial CFO. En el termograma se observa la descomposición térmica de la materia orgánica del nanomaterial conforme incrementa la temperatura. Las pérdidas en peso más significativas ocurren de manera gradual y en un rango amplio de temperatura, desde los 50 hasta los 500 °C.

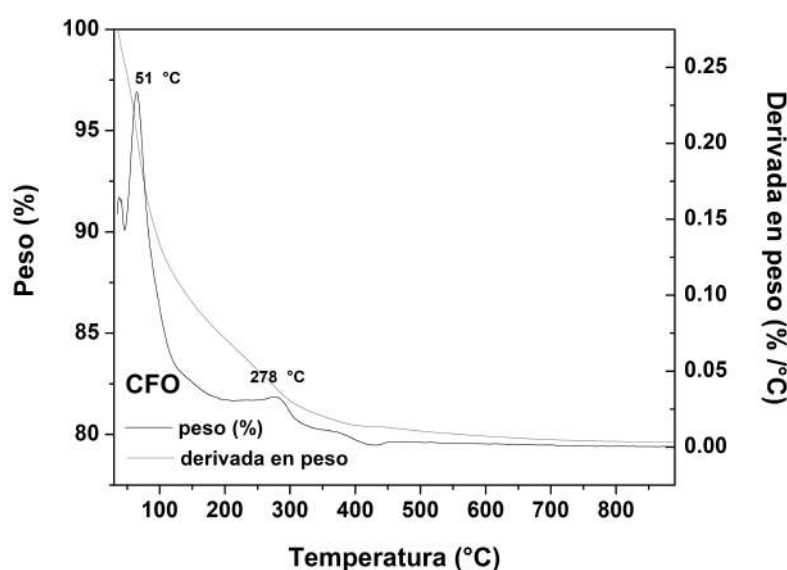


Figura 4.4: Termograma de pérdida en peso del material sólido obtenido por microemulsión para la síntesis del nanomaterial simple CFO.

Después de esta temperatura el peso del material se mantiene casi constante, lo cual indica la estabilidad térmica del sólido entre los 500-800 °C. Mediante la derivada de la señal de pérdida en peso, se confirman dos eventos térmicos a 51 y 278 °C. El primero puede asociarse a la pérdida de humedad contenida en la muestra, mientras que el segundo se puede asignar a la degradación de la fracción orgánica (ej. restos del surfactante anclado, así como la parte orgánica de los precursores de Fe y Co) también contenida en el sólido. En total, la parte orgánica contribuye con un 23.58% al peso del material obtenido directamente de la microemulsión, después de su purificación. Bajo las mismas condiciones, se adquirieron los termogramas de porcentaje de pérdida en peso de los productos sólidos obtenidos de la reacción en microemulsión para la síntesis de los nanomateriales ZFO y NFO (**fig.4.5**). En ambos se pierde la mayor parte

Capítulo 4. Resultados

de la fracción orgánica por debajo de los 500 °C, por encima de esta temperatura el peso se mantiene casi constante, por lo que la estabilidad del sólido en el rango de 500-800 °C queda en manifiesto. A partir de la derivada de las señales de pérdida en peso, se observa un mayor número de eventos térmicos comparado con el material CFO; este último presenta un menor número de eventos térmicos debido a que se obtiene la fase inorgánica correspondiente (CoFe_2O_4) más pura y directamente del sistema de reacción en microemulsión (como se evidencia posteriormente por difracción de rayos X), a comparación de las otras fases cristalinas (NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4), que aún presentan cierta amorficidad, y por lo tanto pudieran tener asociadas otras especies intermediarias (ej. hidróxidos u oxihidróxidos) de las fases de interés. Los picos por debajo de 100 °C se asocian a la eliminación del agua adsorbida, mientras que los picos restantes son asignados a la descomposición de la parte orgánica de las muestras, la cual aporta un 18.71 y 22.86 % del peso total, para los sólidos ZFO y NFO, respectivamente; cantidades muy cercanas a la del material CFO.

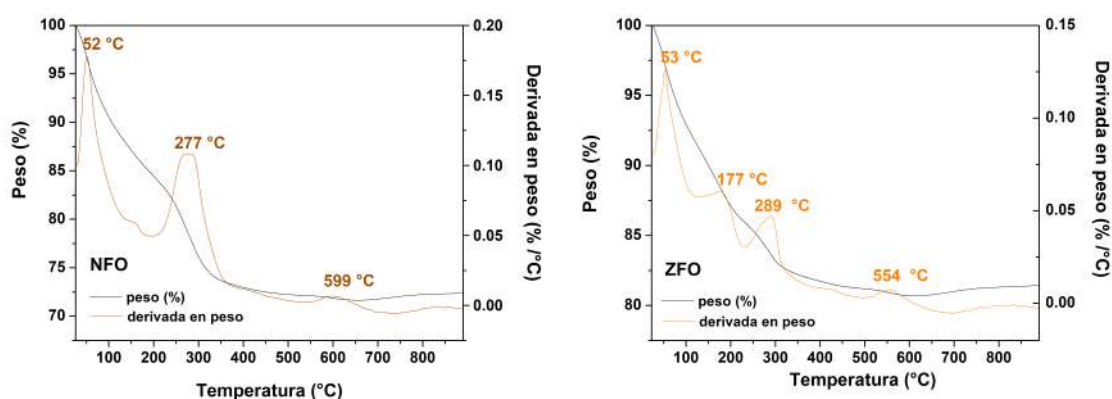


Figura 4.5: Termogramas de pérdida en peso de los materiales sólidos obtenidos por microemulsión para la síntesis de los nanomateriales NFO y ZFO.

En el caso del producto sólido obtenido de la reacción en microemulsión para la síntesis del nanomaterial TiO_2 , el termograma adquirido (**fig.4.6**) muestra un comportamiento térmico similar al de las composiciones CFO, NFO y ZFO, donde la mayor parte de la fracción orgánica es eliminada gradualmente hasta temperaturas cercanas a los 500 °C. En este caso existen tres eventos térmicos, el primero debido al agua adsorbida y el resto a la descomposición de la materia orgánica. La pérdida total en peso de este material es del 23.05 %.

Capítulo 4. Resultados

De manera general, aunque las composiciones químicas de los sólidos obtenidos son diferentes, su comportamiento térmico es muy parecido. Esto debido a que la fracción orgánica que se elimina (conforme se eleva la temperatura) posee una composición química similar, resultado de las condiciones de síntesis, entre ellas la formulación de la microemulsión empleada (aceite-surfactante-agua: 20-20-60), y la naturaleza semejante de los precursores metalorgánicos (tipo 2-etilhexanoatos), así como el proceso posterior de purificación (lavados).

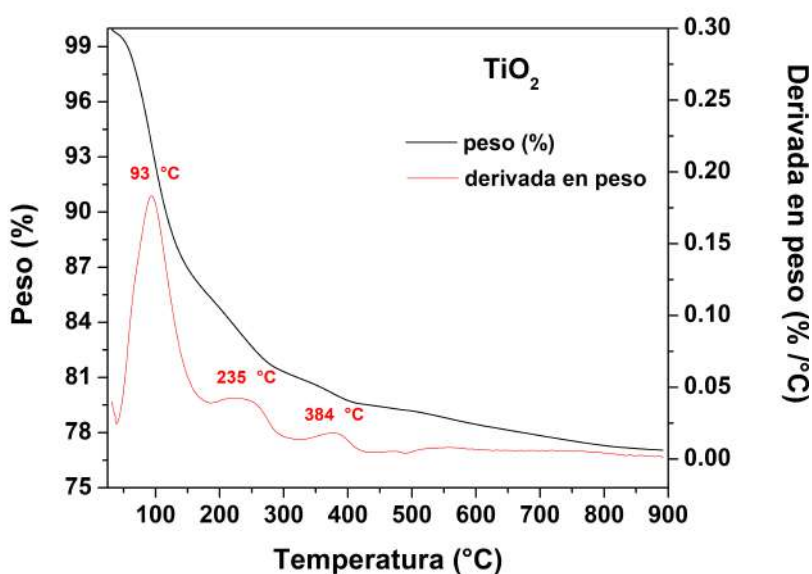


Figura 4.6: Termograma de pérdida en peso del material sólido obtenido por microemulsión para la síntesis del nanomaterial TiO_2 .

Considerando lo anterior, resulta coherente establecer las condiciones del tratamiento térmico de los sólidos a temperaturas cercanas o superiores a los 500 °C.

Capítulo 4. Resultados

4.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

La **fig.4.7** presenta los patrones de XRD correspondientes a los nanomateriales simples de ferrita de cobalto (CFO). En el patrón etiquetado como “CFO sin tratamiento” se observa más de una reflexión lo cual demuestra el carácter policristalino de esta muestra. Las posiciones (en 2θ) e intensidades relativas de sus señales coinciden con los planos cristalinos (111), (220), (311), (400), (511) y (440), indexados para la ferrita cúbica tipo espinela de cobalto con formula química (CoFe_2O_4) y ficha cristalográfica JCPDS 04-006-4150 (*). En la misma figura se presenta el difractograma de la ferrita de cobalto tratada térmicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 300 minutos (“CFO con tratamiento”), donde se observa que los picos coinciden nuevamente en posición e intensidad con el patrón reportado para la fase CFO; sin embargo, en este caso el perfil de difracción se encuentra más definido (picos más agudos), debido al incremento en su cristalinidad como resultado del tratamiento térmico aplicado.

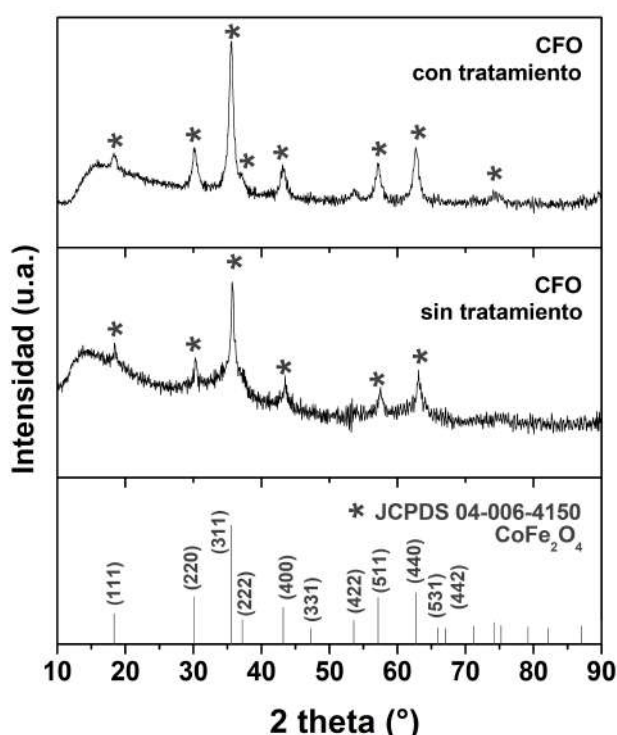


Figura 4.7: Patrón de difracción de rayos X del nanomaterial CFO, antes y después del tratamiento térmico.*En las fichas cristalográficas solo se indexan los planos más intensos.

Por otro parte, la **fig.4.8** presenta los patrones XRD de la ferrita de zinc (ZFO) y níquel (NFO). El difractograma “ZFO sin tratamiento” muestra un perfil con picos de difracción robustos y poco definidos; aun así, sus señales coinciden con los planos cristalinos

Capítulo 4. Resultados

(220), (311), (400), (511) y (440), de la estructura cúbica tipo espinela $ZnFe_2O_4$ (>, ICSD 98-011-6750). En el caso del patrón “NFO sin tratamiento”, las señales (tipo halo) poseen mayor similitud a las de un material amorfo, aunque se logra vislumbrar que sus picos coinciden con las reflexiones más intensas ((311), (400) y (440)) asociadas a la fase espinela $NiFe_2O_4$ (+, ICDD 00-044-1485). Los difractogramas ZFO y NFO, tratados térmicamente a 500 °C durante 300 minutos, presentan señales mucho más agudas, que permiten identificar con precisión las fases cristalinas asociadas a las ferritas de zinc y níquel.

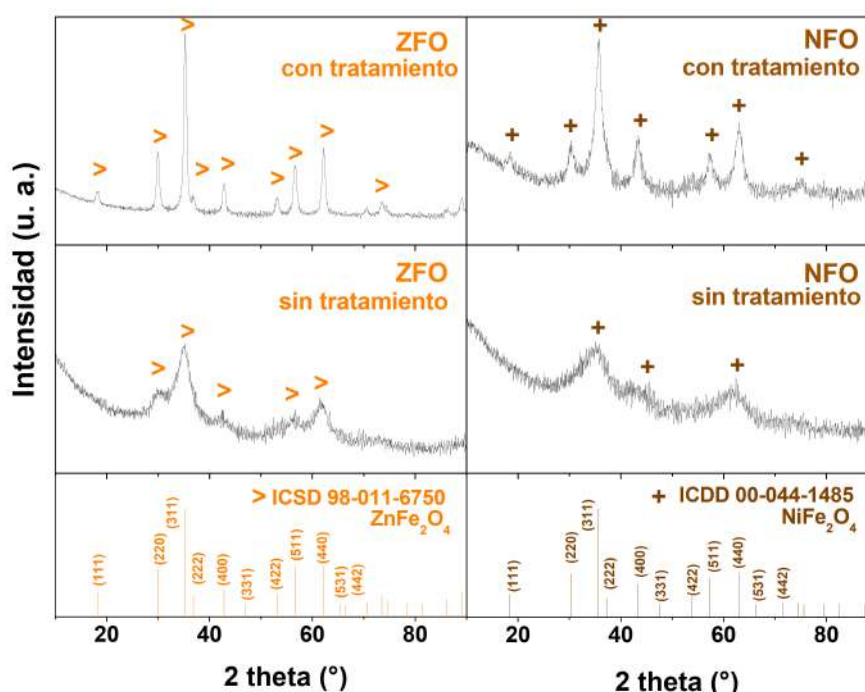


Figura 4.8: Patrón de difracción de rayos X de los nanomateriales ZFO y NFO, antes y después del tratamiento térmico.*En las fichas cristalográficas solo se indexan los planos más intensos.

Tabla 4.1: Tamaño de cristalita (d_{XRD}) y parámetro de red (a) estimados por refinamiento Rietveld: nanomateriales de ferritas de cobalto, zinc y níquel, tratadas térmicamente.

Ferrita	d_{XRD} (nm)	a (Å)	Rbragg
CFO	19	8.3740	0.56
NFO	4	8.4370	0.75
ZFO	14	8.3393	0.42

Comparando los perfiles de XRD de las tres ferritas, se observan leves desplazamientos en las señales de difracción entre una fase cristalina y otra, a

Capítulo 4. Resultados

consecuencia de los iones Co^{2+} (radio iónico: 0.82 Å), Zn^{2+} (radio iónico: 0.83 Å) y Ni^{2+} (radio iónico: 0.78 Å), que componen la red cristalina $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$. En cuanto a la diferencia en el grado de cristalinidad, esta se relaciona con la velocidad de formación de la estructura tipo espinela. Con base a lo reportado por C. Huang y E. Majtievic [115] la fase NiFe_2O_4 presenta una velocidad de formación más lenta que las fases CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 , debido a que el ion Ni^{2+} se desliga del ligando con menor facilidad que los iones Co^{2+} y Zn^{2+} ($\text{Co}(\text{OH})_2 > \text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{Ni}(\text{OH})_2$), por lo tanto la velocidad de reacción con los iones Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) resulta también más lenta; el producto formado y su posterior oxidación da lugar a la ferrita tipo espinela (MFe_2O_4). Aunque el método de síntesis empleado por estos investigadores es el de co-precipitación, es coherente extrapolar esta teoría a las ferritas sintetizadas por el método de microemulsión, pues como se evidencia en los difractogramas adquiridos, la ferrita de cobalto presenta un perfil de difracción más definido que el de la ferrita de zinc, y esta última que la de níquel, sintetizadas bajo el mismo tiempo de reacción (24 horas), lo cual sugiere que la velocidad de reacción del ion Co^{2+} es mayor que la de los otros iones. Con los difractogramas de las ferritas tratadas térmicamente, se estimó el tamaño de cristalita (d_{XRD}) y el parámetro de red (a), mediante refinamiento por el método de Rietveld. Los resultados se resumen en la **tabla 4.1**. De acuerdo a los valores obtenidos, las tres fases presentan tamaños de cristalita menores a los 20 nm y parámetros de red acordes a lo reportado en las fichas de difracción de referencia (ZnFe_2O_4 : 8.4379 Å, CoFe_2O_4 : 8.3961 Å, NiFe_2O_4 : 8.3393 Å). De manera general, las ferritas exhiben perfiles de difracción característicos de materiales nanométricos como resultado de la síntesis por reacción en microemulsión O/W, lo cual demuestra la capacidad de este método para sintetizar estructuras tipo espinela con cierta cristalinidad y a temperaturas menores a los 50 °C (a diferencia de métodos como el de co-precipitación que usualmente requiere de temperaturas de síntesis mayores [116–118]) usando una solución de TMAH 1M como agente precipitante hasta alcanzar un pH igual a 12-12.45. En cuanto a este último parámetro, se ha demostrado que la precipitación y cristalización de la fase espinela se ve favorecida a valores de pH cercanos a 13 [118, 119]. Además, aunque es necesario aplicar un tratamiento térmico para incrementar la cristalinidad de la ferrita de cobalto y terminar de formar las fases cristalinas ZnFe_2O_4 y NiFe_2O_4 , la temperatura del tratamiento no es tan alta como la que se requiere en otras técnicas de

Capítulo 4. Resultados

síntesis[120–122]. Por otro lado, la **fig.4.9** exhibe el patrón de XRD del sólido obtenido por la reacción del sistema pseudo-ternario “Ti-2EH” con NH_4OH . Las señales de este difractograma se asemejan a las de un material amorfo, sus picos tipo halo resultan complicados de indexar para una fase de titanio en particular. Bajo condiciones suaves de síntesis, el óxido de titanio suele ser obtenido en su fase no cristalina [71], por lo cual es necesario aplicar un tratamiento térmico para promover la cristalización de la fase amorfa precursora.

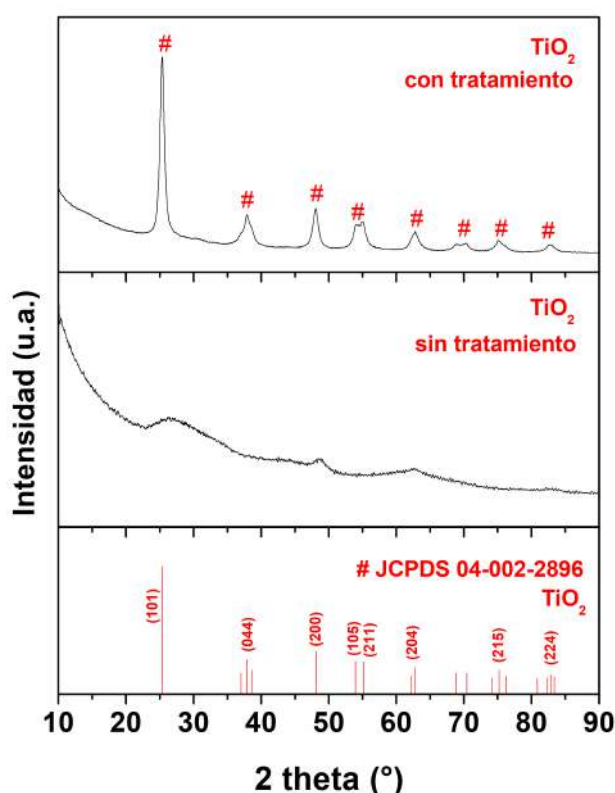


Figura 4.9: Patrón de difracción de rayos X del nanomaterial TiO_2 , antes y después del tratamiento térmico. *En las fichas cristalográficas solo se indexan los planos más intensos.

Tabla 4.2: Tamaño de cristalita (d_{XRD}) y parámetro de red (a) estimados por refinamiento Rietveld: nanomaterial TiO_2 tratado térmicamente

TiO_2	d_{XRD} (nm)	a (Å)	c (Å)	R Bragg
anatasa	13	3.786	9.488	1.64

En contraste, la muestra de TiO_2 tratada térmicamente (450°C durante 300 minutos) exhibe picos definidos que se sitúan en 25.38° , 37.84° , 48.10° , 53.96° , 55.17° y 62.81° (en 2θ), y que pueden indexarse con los planos (101), (044), (200), (105), (211) y (204),

Capítulo 4. Resultados

de una de las fases tetragonales del óxido de titanio: la anatasa, con ficha cristalográfica JCPDS 04-002-8296 (#); algunas de estas señales se encuentran compuestas por más de un plano cristalino, esto debido al ensanchamiento de los picos (que sugiere el carácter nanométrico de la muestra) y a la gran cercanía entre sus distancias interplanares. Mediante refinamiento Rietveld se estimó su tamaño de cristalita y el parámetro de red, los valores obtenidos se muestran en la **tabla 4.2**.

Capítulo 4. Resultados

4.1.3. Microscopía electrónica

La **fig. 4.10** presenta una micrografía representativa de la ferrita de cobalto tratada térmicamente. Como puede observarse, la muestra aparentemente está integrada por aglomerados (del orden de micras) de nanopartículas semiglobulares (menores a los 25 nm) que resultan complicados resolver con claridad debido a la resolución del equipo, y a la naturaleza magnética de la muestra. La aglomeración entre las nanopartículas se debe a la alta energía superficial de las partículas (debido a su tamaño) y a la naturaleza magnética de las mismas. A través de su análisis por EDX (**fig. 4.10**), se detectaron los rayos X intrínsecos de los elementos Fe y Co (además del oxígeno), por lo cual se confirma su presencia en el material. Mediante el análisis semicuantitativo, se encontró una composición en peso igual al 42.76 y 25.51 % de hierro y cobalto respectivamente, valores muy cercanos a los valores nominales (Fe: 47.60 % y Co: 25.11 %) correspondientes a una relación molar 1:2, de acuerdo a la estequiometría de la fase CoFe_2O_4 .

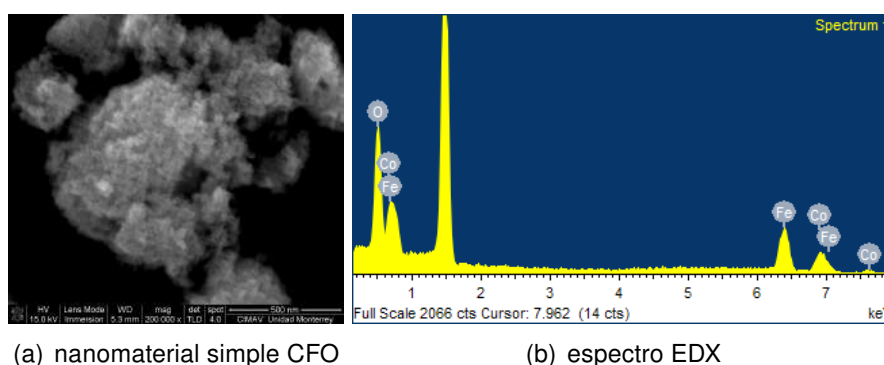


Figura 4.10: Micrografía y espectro EDX del nanomaterial simple CFO tratado térmicamente.

Bajo condiciones similares se analizaron los nanomateriales ZFO y NFO. Las micrografías y análisis EDX de estos materiales se presentan en la **fig.4.11**. En ambos casos se observan aglomerados de nanopartículas (del orden de micras), cuyo tamaño y morfología no es posible resolver en su totalidad; sin embargo estas poseen también una morfología semiglobular, pero con tamaños menores a los de las nanopartículas CFO, motivo por el cual resulta aún más complicado distinguir estas características. Por su lado, el análisis por EDX demuestra la presencia del hierro en las dos muestras (Fe_{ZFO} : 43.20 %; Fe_{NFO} : 46.56 %), así como la del zinc (27.57 %) y níquel (21.83 %), en el caso particular de la ferrita ZnFe_2O_4 y NiFe_2O_4 . Los valores estimados son muy

Capítulo 4. Resultados

cercanos a los valores nominales (**tabla 4.3**), y coinciden con la proporción molar de las ferritas espinela (MFe_2O_4 ; 1:2 M:Fe).

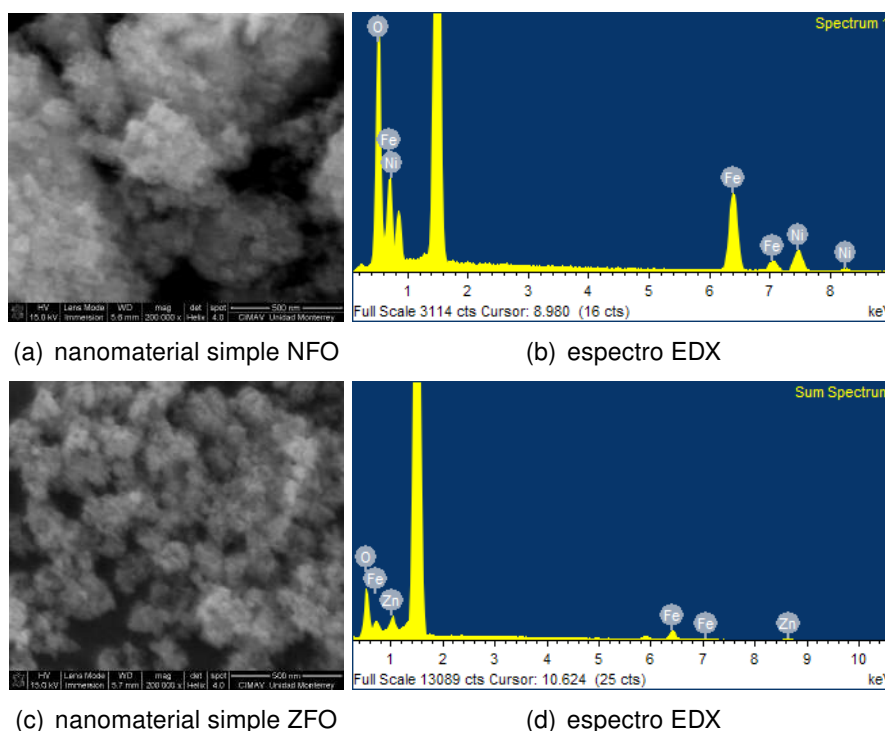


Figura 4.11: Micrografías y espectro EDX de los nanomateriales ZFO y NFO tratados térmicamente.

Tabla 4.3: Valores nominales y experimentales (% en peso) de los nanomateriales simples CFO, ZFO y NFO, estimados por análisis semicuantitativo EDX.

MFO	Nominal			Experimental		
	%M	%Fe	Relación molar	% M	%Fe	Relación molar
Co	25.11	47.60	1:2	25.51	42.76	1.01 : 1.79
Ni	25.04	46.33	1:2	27.57	43.20	1.01 : 1.86
Zn	27.11	46.33	1:2	27.57	43.20	1.01 : 1.86

Adicional al análisis semicuantitativo por EDX, se realizó el mapeo elemental de las tres composiciones (**fig.4.12**): CFO, ZFO y NFO. Para cada caso, es posible observar que tanto el hierro, el oxígeno, así como el cobalto ($CoFe_2O_4$), el zinc ($ZnFe_2O_4$) y el níquel ($NiFe_2O_4$) se encuentran distribuidos de manera homogénea en los aglomerados que constituyen los nanomateriales. En conjunto con la composición porcentual estimada por EDX, los resultados obtenidos son una prueba del potencial del método en microemulsión O/W para formar materiales sólidos inorgánicos a escala nanométrica, con una composición bien definida.

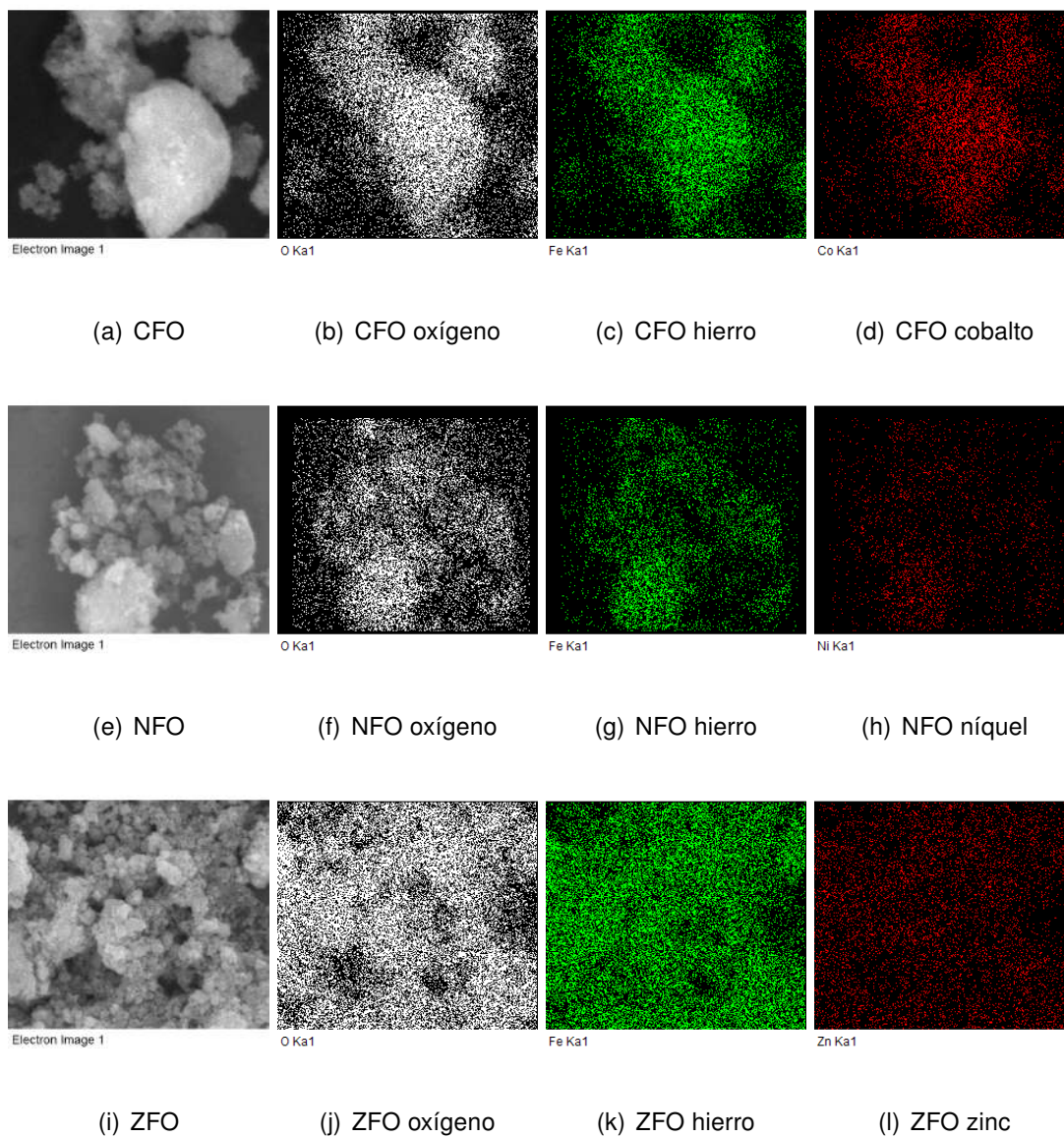


Figura 4.12: Mapeo elemental de los nanomateriales de ferrita de cobalto, zinc y níquel, tratados térmicamente.

Capítulo 4. Resultados

Por último en la **fig. 4.13** se presenta una micrografía representativa del nanomaterial simple TiO_2 tratado térmicamente. Al igual que en los nanomateriales de ferritas tipo espinela se observan aglomerados conformados por nanopartículas semiglobulares no mayores a 18 nm, que resultan complicadas de identificar a simple vista aún a altas magnificaciones. El espectro EDX de esta muestra confirma la presencia de titanio con un 51.97 % en peso, que corresponde a la proporción cercana a la 1:1 Ti:O en el TiO_2 (**tabla 4.4**).

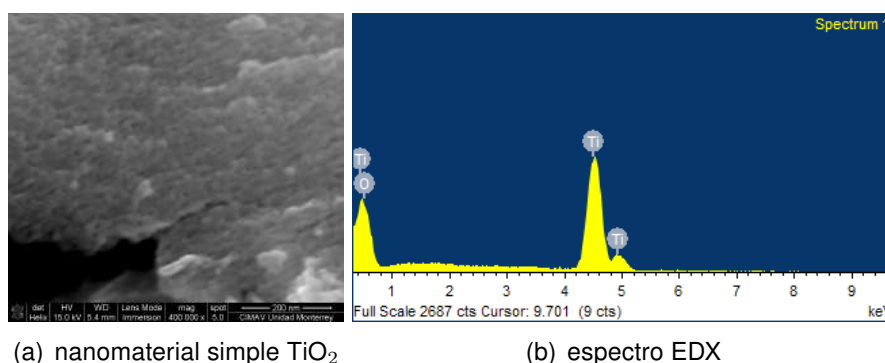


Figura 4.13: Micrografías y espectro EDX del nanomaterial TiO_2 tratado térmicamente.

Tabla 4.4: Valores nominales y experimentales (% en peso) del nanomaterial TiO_2 estimado por análisis semicuantitativo EDX.

Nominal			Experimental		
%Ti	%O	Relación molar	% Ti	%O	Relación molar
59.94	40.05	1:1	51.97	48.03	0.86 : 1.19

Cabe mencionar, que no se realizó mapeo elemental a esta muestra debido a que la composición química es mucho más simple que las ferritas tipo espinela (que se componen por más de dos átomos), por lo que se asume que la distribución elemental en esta muestra es homogénea.

Capítulo 4. Resultados

4.1.4. *Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) modalidad STEM*

Dado que la capacidad de resolución del SEM no es la suficiente para poder estudiar a detalle los nanomateriales sintetizados, se realizó el análisis de las muestras tratadas térmicamente por HRTEM en su modalidad de barrido (STEM). Por un lado, la **fig. 4.14** presenta las micrografías en campo claro correspondientes a la ferrita de cobalto (CFO). De manera similar a las micrografías obtenidas por SEM, es posible observar aglomerados de nanopartículas (**fig. 4.14a**); sin embargo, en estas micrografías se aprecia con mayor claridad los bordes que definen las nanopartículas individuales, aun así existen regiones en las que resulta complicado distinguir cada una de ellas, pues se encuentran sobrepuestas una de la otra (**fig. 4.14b**). A partir del conjunto de imágenes es posible confirmar que las nanopartículas poseen una forma semiglobular y un tamaño que ronda los 20 nm.

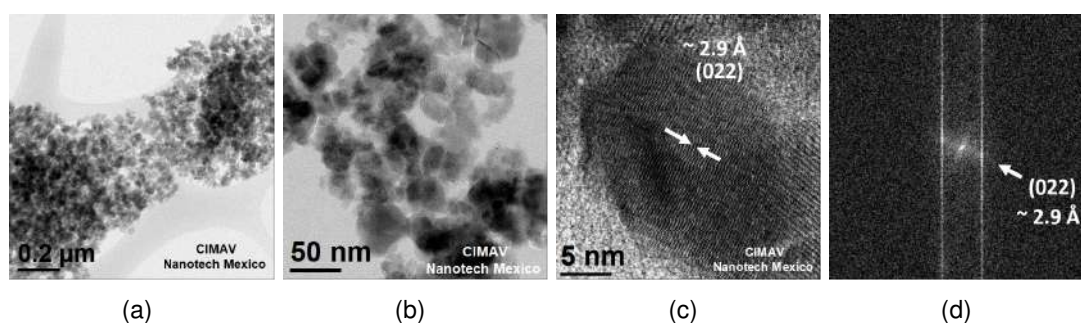


Figura 4.14: Nanomaterial CFO tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por DigitalMicrograph.

A mayores magnificaciones (**fig. 4.14c**) se aprecia que las nanopartículas presentan franjas periódicas, las cuales denotan su cristalinidad; en particular, la región periódica señalada puede ser asociada al plano cristalino (022), del sistema cúbico espinela CoFe_2O_4 (JCPDS 04-006-4150), que presenta una distancia interplanar aproximada de 2.9 Å. Esto de acuerdo a la distancia entre las franjas, y a el análisis del patrón de difracción de electrones correspondiente (**4.14d**, simulado por DigitalMicrograph). Por otra parte, se presentan las micrografías en campo claro de los nanomateriales ZFO (**fig.4.15**) y NFO (**fig.4.16**). En estas imágenes se aprecian también nanopartículas aglomeradas, con una morfología semiglobular más definida y tamaños incluso menores (~ 14 nm) que las nanopartículas de ferrita de cobalto; tanto la nanopartículas de ZFO como de NFO exhiben franjas periódicas propias de materiales cristalinos. La

Capítulo 4. Resultados

distancia entre las franjas señaladas es de $\sim 2.5 \text{ \AA}$, micrografía ZFO (**fig.4.15b**), y $\sim 4.8 \text{ \AA}$, micrografía NFO (**fig.4.16b**), que corresponden a los planos cristalinos (311) y (111) de las ferrita de zinc (ICSD 98-011-6750) y níquel (ICDD 00-044-1485), respectivamente. Los patrones de difracción de electrones simulados ((**fig.4.15c**) y (**fig.4.16c**)) concuerdan con los planos mencionados. Respecto a la diferencia en los tamaños, el motivo principal por el que las nanopartículas cristalinas de CFO son más grandes que las de ZFO y NFO, es que previo al tratamiento térmico la ferrita de cobalto ya presentaba un mayor grado de cristalinidad (como se evidenció por XRD), así que el tratamiento térmico favoreció en mayor medida el crecimiento de los cristales de CFO ya formados.

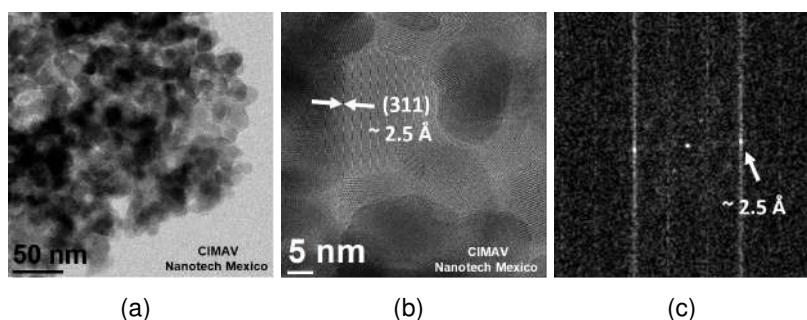


Figura 4.15: Nanomaterial ZFO tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por digital micrograph.

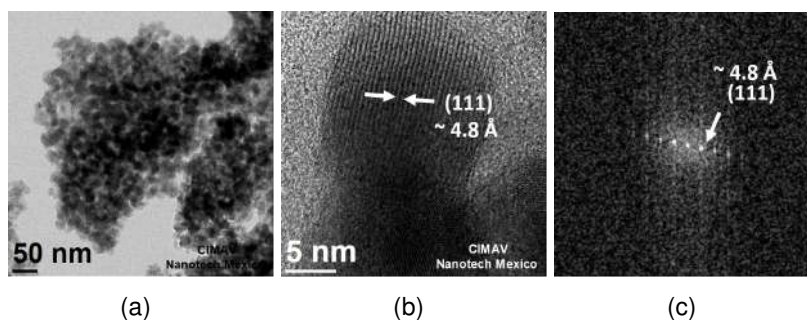


Figura 4.16: Nanomaterial NFO tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por digital micrograph.

En cuanto a las nanopartículas sintetizadas y tratadas térmicamente de óxido de titanio, la **fig.4.17** muestra las micrografías (campo claro) obtenidas de este material. Como se observa, las nanopartículas de TiO_2 poseen también una forma semiglobular, y tamaños menores a los 15 nm. En la micrografía de altas magnificaciones es evidente la presencia de franjas periódicas (**fig.4.17b**), cuya distancia interplanar de $\sim 3.5 \text{ \AA}$ puede

Capítulo 4. Resultados

ser asociada al plano cristalino (101) del TiO_2 en su fase cristalina anatasa (JCPDS 04-002-8296).

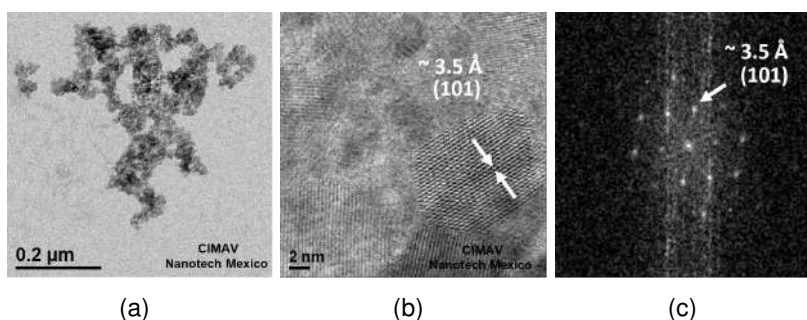


Figura 4.17: Nanomaterial TiO_2 tratado térmicamente: Micrografías en campo claro y patrón de difracción de electrones simulado por digital micrograph.

Las imágenes obtenidas mediante HRTEM-STEM confirman con mayor detalle las características morfológicas de los nanomateriales (previamente estudiadas por SEM), además gracias a su gran capacidad de resolución, fue posible observar el ordenamiento atómico presente en los nanomateriales.

Capítulo 4. Resultados

4.1.5. Composición química superficial

En la **fig. 4.18** se presentan los espectros de alta resolución adquiridos del análisis superficial por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) del nanomaterial CFO tratado térmicamente. En el primer espectro se presenta la región del hierro, cuyo pico principal es identificado con el nivel de energía $Fe\ 2p^{3/2}$; además de su señal satélite con forma de hombro, y un segundo pico de intensidad media que se identifica con el nivel $Fe\ 2p^{1/2}$, en conjunto con otra señal satélite. El pico $Fe\ 2p^{3/2}$ se encuentra compuesto por dos señales más (evidenciadas mediante deconvolución), que se asocian al hierro con un estado de oxidación 3+ (Fe^{3+}), acorde con el estado de oxidación del hierro en la ferrita de cobalto ($Co^{2+}Fe^{3+}_2O_4$). Los iones metálicos en la estructura espinela $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ ocupan sitios cristalográficos octaédricos, tetraédricos u ambos, por lo que las regiones características del hierro y el metal divalente (en los espectros) pueden exhibir contribuciones (picos) debidas a ello. En este sentido, la señal $Fe\ 2p^{3/2}$ con una energía de enlace en 710.8 eV se origina por los iones Fe^{3+} en los sitios octaédricos (Fe^{3+}_{OCT}), mientras que la energía de enlace en 713.43 eV debe su origen a los iones Fe^{3+} que ocupan los sitios tetraédricos de la espinela (Fe^{3+}_T) [123, 124].

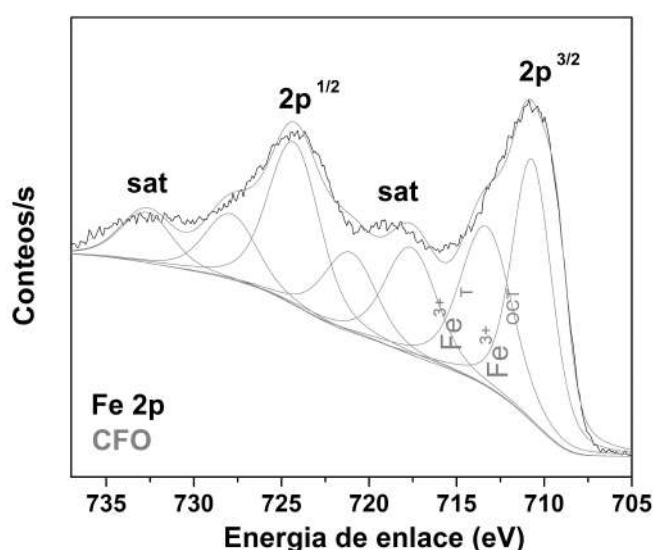


Figura 4.18: Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial CFO, región del hierro.

El segundo espectro presenta la región del cobalto (**fig.4.19**). El pico principal, nivel de energía $Co\ 2p^{3/2}$, se compone por dos señales más, en 782.77 y 780.05 eV, que se asocian al cobalto con un estado de oxidación 2+ ($Co^{2+}Fe^{3+}_2O_4$), el cual ocupa

Capítulo 4. Resultados

sitios tetraédricos (Co^{2+}_T) y octaédricos (Co^{2+}_{OCT}). De acuerdo al perfil de las señales, y a las energías de enlace del Fe y Co, es posible considerar que el nanomaterial CFO presenta una estructura espinela tipo mixta, en la que los cationes comparten (en distintas proporciones) los sitios cristalográficos disponibles. Por último, la región del oxígeno (fig.4.19) presenta una señal identificada con el nivel de energía O 1s. Su deconvolución da lugar a tres señales, atribuidas al oxígeno en la red cristalina de la espinela (M-O-M, oxígeno enlazado al metal), y a las especies quimisorbidas del carbono, oxígeno (C-O) e hidrógeno (O-H).

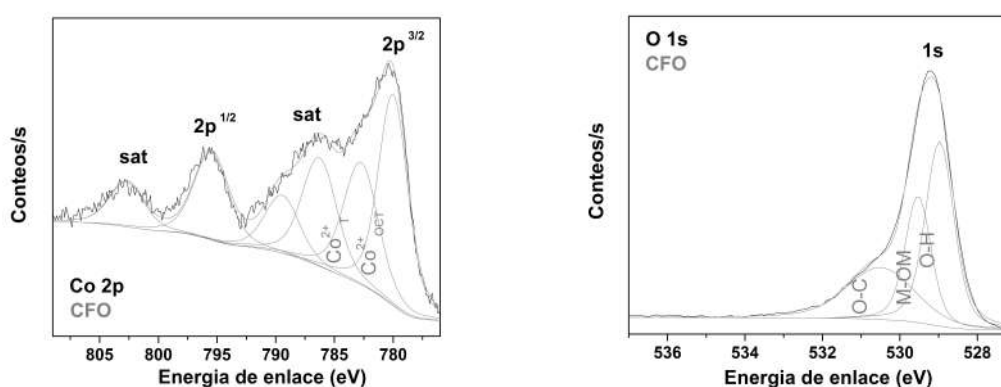


Figura 4.19: Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial CFO, región del cobalto y oxígeno.

En el caso del nanomaterial NFO (**fig. 4.20**), la región del hierro presenta un perfil de tres picos: los asociados a los niveles $\text{Fe } 2p^{3/2}$ y $\text{Fe } 2p^{1/2}$, y una señal satélite. El pico principal $\text{Fe } 2p^{3/2}$ presenta las contribuciones debidas al hierro en su estado de oxidación 3+ ($\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), que ocupa sitios octaédricos (Fe^{3+}_{OCT} : 710.57 eV) y tetraédricos (Fe^{3+}_T : 713.51 eV) en la espinela. Para la región del níquel se aprecian los picos asociados a los niveles $\text{Ni } 2p^{3/2}$ y $\text{Ni } 2p^{1/2}$; el primero, presenta dos contribuciones que similar al ion del cobalto se deben al metal divalente en los sitios cristalográficos coordinados con 6 (Ni^{2+}_{OCT} : 854.76 eV) y 4 (Ni^{2+}_T : 856.11 eV) aniones de oxígeno. Dado que la contribución mayor está dada por la señal Ni^{2+}_{OCT} , es posible considerar que el catión de Ni se encuentra predominantemente en sitios octaédricos, acorde con lo reportado para la ferrita de níquel nanocristalina [125–127]. Al igual que para la ferrita de cobalto, se analizaron las regiones del hierro y oxígeno en el los nanomateriales NFO y ZFO, además de las regiones del níquel y zinc (en lugar del cobalto), respectivamente.

Capítulo 4. Resultados

Por otra parte, y aunque la composición química es muy similar a los nanomateriales CFO y NFO, el entorno de los cationes en el nanomaterial ZFO es distinto. Por ejemplo, en la región del hierro (**fig. 4.22**) se aprecia que el pico principal Fe 2p^{3/2} (711.66 eV) es más angosto (su deconvolución se ajusta a un pico). Esto sugiere que el Fe³⁺ ocupa uno de los dos sitios cristalográficos, los sitios octaédricos. Este hecho resulta coherente, ya que en la región del zinc, Zn 2p^{3/2} (1020.59 eV) y Zn 2p^{1/2} (1043.54 eV), las señales se ajustan a una sola contribución. Estas corresponden a los iones Zn en su estado oxidación 2+ (ZnFe₂O₄), en solo un sitio cristalográfico, los sitios tetraédricos (Zn²⁺_T), conforme a lo reportado [128–130] .

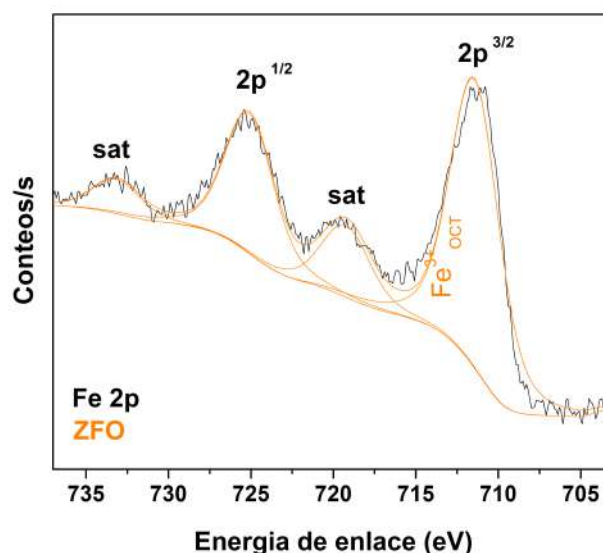


Figura 4.22: Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial ZFO, región del hierro.

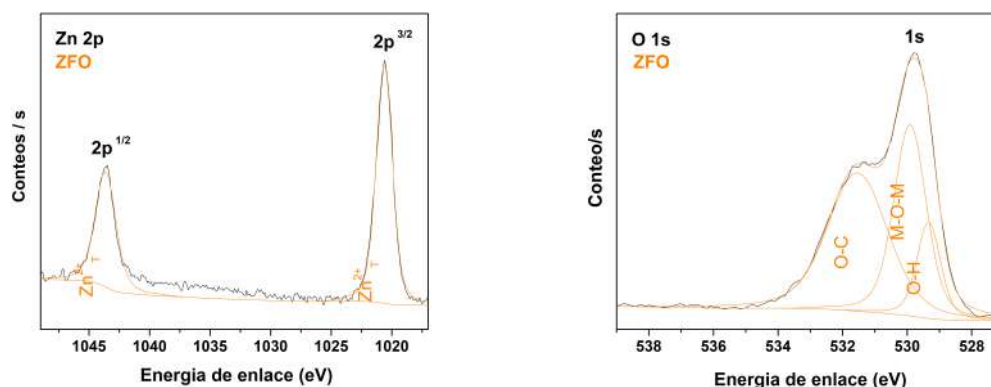


Figura 4.23: Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial ZFO, región del níquel y oxígeno.

Capítulo 4. Resultados

Por último, en la **fig. 4.24** se presentan los espectros XPS de alta resolución del nanomaterial simple TiO_2 . En el espectro de la región del titanio, se muestran dos señales que se identifican con los niveles $\text{Ti } 2p^{1/2}$ (459.2 eV) y $\text{Ti } 2p^{3/2}$ (465.1 eV), la posición y distancia entre estos dos niveles (5.9 eV) es semejante a lo reportado para el Ti en su estado de oxidación 4+ ($\text{Ti}^{4+}\text{O}_2^{2-}$), aunque existe una ligera desviación en la señales debido a las conocidas vacancias del material, cuando presenta un tamaño nanométrico [18].

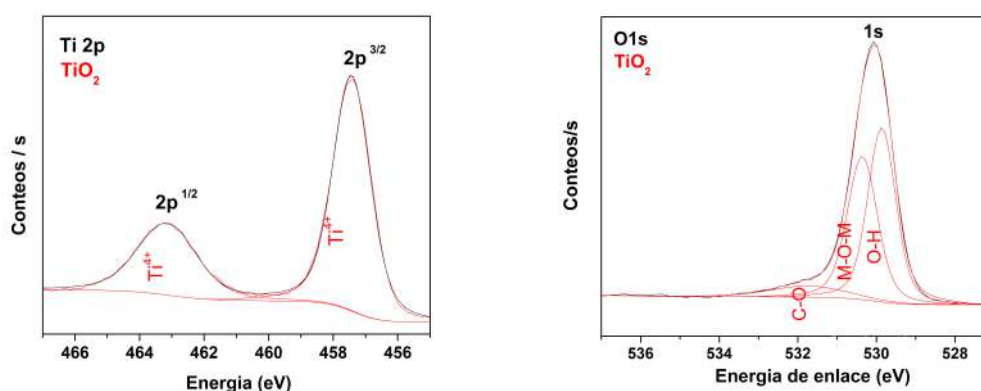


Figura 4.24: Espectro XPS de alta resolución del nanomaterial TiO_2 , región del titanio.

Dado que no se observa ninguna contribución adicional dentro de estos picos, es posible asumir que no existen especies adsorbidas o fases adicionales relacionadas al titanio. Para el mismo material, el espectro en la región del oxígeno O 1s exhibe dos señales; la primera en 529.83 eV, que corresponde al hidrógeno quimisorbido; la segunda, en 530.39 eV, del enlace Ti-O-Ti; y la tercera, en 531.89 eV, asociada al enlace C-O.

Capítulo 4. Resultados

4.1.6. *Propiedades texturales*

En la **fig.4.25** se presentan las isotermas adsorción/desorción de N_2 del nanomaterial CFO tratado térmicamente. Las isotermas determinan la relación entre la cantidad de N_2 sorbido a una temperatura constante (77 K) y en función de la presión relativa (P/P_0) del gas. Con base a la forma que exhiben las isotermas, la IUPAC las clasifica en seis tipos (I-VI), cada una se asocia con características texturales diferentes. En el caso de las isotermas CFO se considera que estos pertenecen al tipo IV, debido a que presentan un incremento en la cantidad de N_2 sorbido a presiones relativas intermedias (P/P_0 : 0.6 - 1). Las isotermas tipo IV se asocian a sólidos “mesoporosos”, con tamaños de poro entre 2 y 50 nm. A su vez estas isotermas trazan un ciclo de histéresis propio de esta clase de materiales. Las histéresis son también clasificadas por la IUPAC (tipo H1 al H4), y se asocian con la geometría, distribución y conectividad de los poros. En este contexto, las nanopartículas de ferrita de cobalto exhiben una histéresis con un perfil similar al tipo H1, que corresponde a estructuras cuyos poros se originan de la formación de cavidades conformadas por aglomerados de partículas semiglobulares. Similar a los nanomateriales CFO, los sistemas NFO y ZFO (**fig. 4.25**) muestran isotermas típicas de materiales mesoporosos, pero con un mayor volumen de sorción de nitrógeno e histéresis más estrechas. El ejemplo más claro son las nanopartículas de la ferrita de zinc, con un volumen de N_2 sorbido igual a 165 cc/g (CFO: 128 cc/g y NFO: 155 cc/g), además de una histéresis más cerrada y menos escalonada. Esto se debe al tamaño, forma y distribución de las nanopartículas, que impacta directamente en las cavidades que conforma el sólido del material, y por ende a sus propiedades texturales. Complementario a las isotermas, se estimó por el método BET el área superficial específica (SSA) de las ferritas; y por el método BJH el tamaño (P_D) y volumen de poro (P_v). Los resultados se presentan en la **tabla 4.5**. Como se observa, las nanopartículas de ferrita de cobalto y níquel presentan áreas superficiales casi idénticas, con una diferencia no mayor a los $16 \text{ m}^2/\text{g}$ a la ferrita de zinc (24%), la cual presenta el área superficial más pequeña de las tres composiciones; a pesar de ello, esta muestra es la que exhibe el mayor volumen de N_2 adsorbido (de acuerdo a las isotermas). Esto sugiere que los poros de las composiciones CFO y NFO (aunque aparentemente más pequeños) pudieran no estar tan accesibles para el nitrógeno molecular en comparación con los de las nanopartículas ZFO. Respecto al volumen de

Capítulo 4. Resultados

poro, las tres ferritas presentan la misma tendencia que el volumen total adsorbido en las respectivas isothermas: ZFO >NFO >CFO. Por lo que resulta coherente el considerar que las nanopartículas de ferrita de zinc presentan mayor afinidad por el adsorbato bajo las condiciones de caracterización.

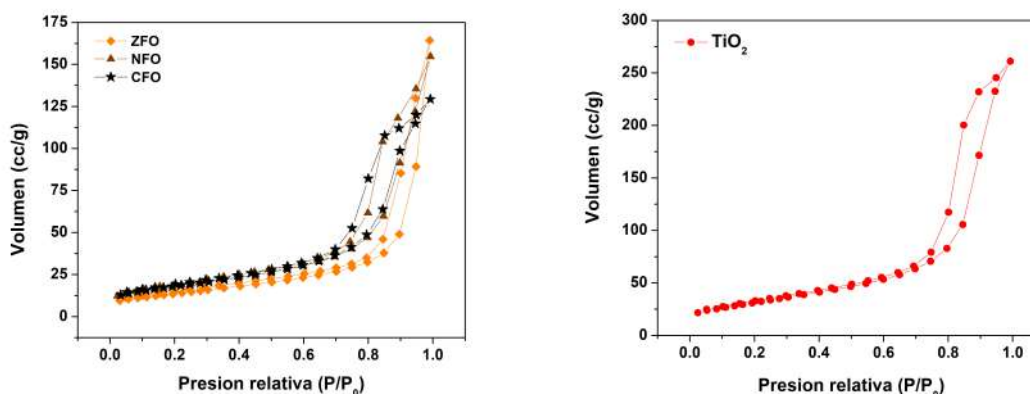


Figura 4.25: Isothermas adsorción/desorción de N₂ (77 K) de los nanomateriales CFO, NFO, ZFO y del TiO₂.

Tabla 4.5: Propiedades texturales de las nanomateriales de ferritas tipo espinela y el óxido de titanio.

Nanomaterial	SSA (m ² /g)	P _d (nm)	P _v (cc/g)
CFO	64	9	0.20
NFO	65	12	0.23
ZFO	49	17	0.24
TiO ₂	112	12	0.40

Cabe mencionar que las áreas superficiales específicas de las ferritas sintetizadas por el método de microemulsión O/W (tratadas térmicamente) se encuentran por encima de lo reportado por algunos métodos de síntesis como:

CFO: la técnica de electrodeposición (26 m²/g) [131], el método del precursor polimérico (42.07 m²/g) [100], el método de microemulsión agua-en-aceite (44.38 m²/g) [132] y la técnica de descomposición térmica (55.7 m²/g) [133].

NFO: el método de combustión (55.21 m²/g)[134] y la técnica de hidrotérmica (SSA: 32.5 m²/g)[135].

ZFO: la reacción en estado sólido (2.16 m²/g), el calentamiento por microondas (4.63 m²/g), el método del precursor polimérico (13.15 m²/g), auto-combustión (19.69 m²/g)[136] y co-precipitación (35.4 m²/g)[137].

Capítulo 4. Resultados

Existen también métodos que permiten obtener áreas aún más altas que las obtenidas; sin embargo, algunas de ellas requieren el uso de plantillas de Al_2O_3 (CFO: $140.6 \text{ m}^2/\text{g}$ [138]) y SiO_2 (ZFO: $103.6 \text{ m}^2/\text{g}$ [139]), o de equipos especiales como en el método de spray pirólisis (NFO: $121 \text{ m}^2/\text{g}$ [78]). Por otro lado, en la misma figura, se presentan las isothermas adsorción/desorción correspondientes al óxido de titanio sintetizado y tratado térmicamente. Igual que las ferritas, estas nanopartículas exhiben isothermas con un perfil del tipo IV y un ciclo de histéresis tipo H1, que permiten clasificarla como un material con mesoporos. A diferencia de las ferritas, el volumen de adsorción de nitrógeno sobrepasa los 100 cc/g ; además los valores estimados por los métodos de BET (para el área superficial específica) y BJH (para el tamaño y volumen de poro), son aproximadamente el doble (**tabla 4.5**) de los presentados por los nanomateriales CFO, NFO y ZFO.

Capítulo 4. Resultados

4.1.7. Propiedades ópticas

En la **fig.4.55** se presentan los espectros de absorbanza (adquiridos por la modalidad de reflectancia difusa) de los nanomateriales simples tratados térmicamente. La absorción óptica de las nanopartículas CFO comprende tres regiones del espectro: la región del UV, del visible y del infrarrojo cercano (NIR). De manera similar, las nanopartículas NFO y ZFO exhiben absorción en la región UV-Visible, pero con menor intensidad a mayores longitudes de onda (ej. 500-700 nm). Además, en el espectro de las nanopartículas NFO se presenta una banda con forma de hombro alrededor de los 750 nm, asociada a transiciones electrónicas del Ni^{2+} , típica de la estructura espinela NiFe_2O_4 [81].

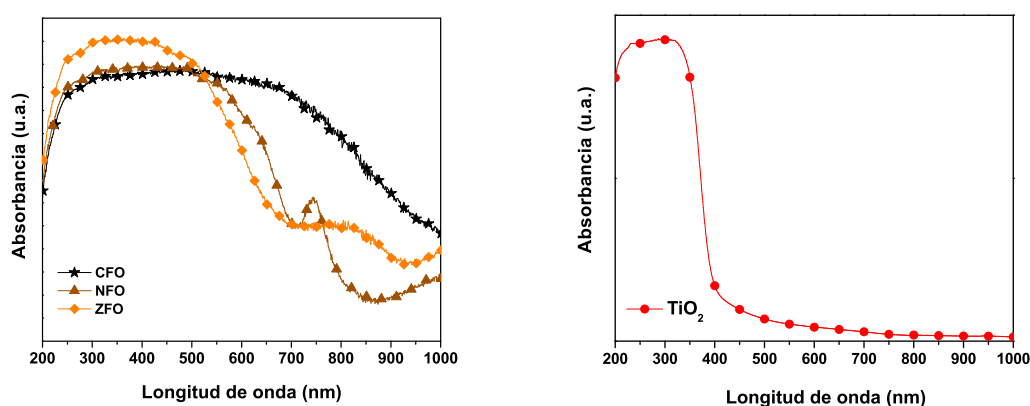


Figura 4.26: Espectros de absorción UV-Vis-NIR, modalidad de reflectancia difusa, de los nanomateriales simples tratados térmicamente: ferritas tipo espinela (CFO, NFO y ZFO) y óxido de titanio.

Las diferencias en la absorción óptica de estos materiales se debe a la presencia de los distintos iones metálicos divalentes (Co, Ni y Zn) en la estructura espinela $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$, lo cual implica distorsiones en la red cristalina y en la estructura electrónica de bandas. Por su lado, las nanopartículas de óxido de titanio absorben ópticamente y con gran intensidad por debajo de los 400 nm (en la zona del UV). Las regiones de absorción óptica corresponden con las longitudes de onda responsables de la coloración de las muestras sólidas: negro para la ferrita de cobalto; café oscuro para la ferrita de níquel; marrón para la ferrita de zinc; y blanco para el óxido de titanio (**fig. 4.27**). Por otra parte, y dado que las mediciones de absorción de luz en función de la longitud de onda proveen información de las transiciones electrónicas que se llevan a cabo en el material, la espectroscopia UV-Vis resulta ser una herramienta útil para estimar el bandgap óptico

Capítulo 4. Resultados

(Eg, banda de ancha prohibida) de los semiconductores. Para ello se pueden emplear diversos modelos, como el de Tauc, donde el gráfico de $(F(R) \cdot hv)^2$ vs hv permite obtener una estimación del valor de band-gap óptico, cuando se extrapola el espectro obtenido contra la línea base. Los gráficos contruidos a partir de los espectros de absorción en reflectancia difusa (nanopartículas simples tratadas térmicamente) y el modelo de Tauc, se presentan en la **fig. 4.28**.



Figura 4.27: Fotografías de los nanomateriales simples sintetizados y tratados térmicamente: (a) CFO, (b) NFO, (c) ZFO y (d) TiO_2

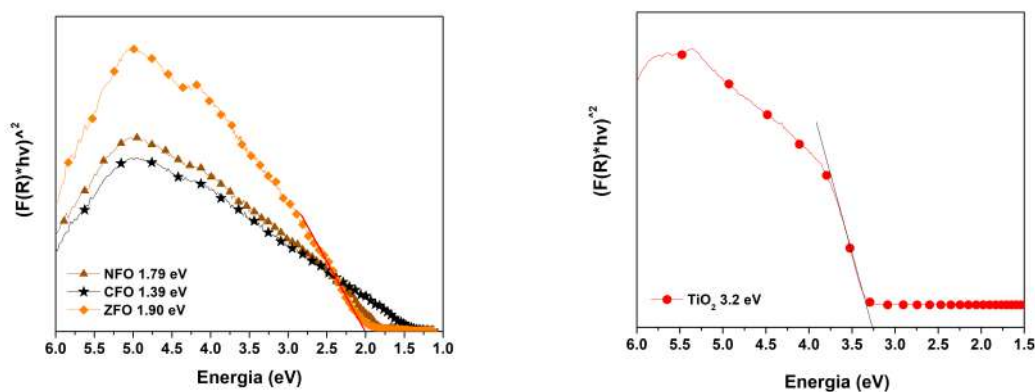


Figura 4.28: Gráficos del modelo de Tauc (transición indirecta n: 2) para las: (a) ferritas tipo espínela (CFO, NFO y ZFO) y (b) el óxido de titanio.

El punto en el que la absorción comienza a incrementar de la línea base indica la mínima energía requerida para que el fotón excite un electrón y sobrepase la banda de ancha prohibida, y entonces se absorba en el semiconductor. En el caso de las nanopartículas de CFO, este valor es de 1.39 eV (~ 892 nm), mientras que para las nanopartículas NFO y ZFO los valores son de 1.79 eV (~ 693 nm) y 1.90 eV (~ 652 nm) respectivamente. Los band-gap obtenidos coinciden con los rangos estimados en otros trabajos (Ej: CFO: 1.15-1.38 , 1.45 eV [4, 83, 140], NFO: 1.7-2.2 eV [4, 78, 81, 141], y ZFO: 1.90-2.00 eV [4, 77, 82]). Tomando en cuenta las propiedades ópticas de las

Capítulo 4. Resultados

ferritas tipo espinela de Co, Ni y Zn, es posible afirmar que estos materiales pueden ser fotoactivos tanto en la región de luz UV como la del visible, por lo que poseen el potencial para ser estimulados en un amplio rango del espectro electromagnético. En contraste las nanopartículas de óxido de titanio presentan propiedades ópticas útiles solo en el rango del espectro ultravioleta, tal como lo sugiere su band-gap de 3.2 eV (~ 387 nm), que coincide específicamente con el reportado para la fase anatasa del óxido de titanio [142, 143], que es además el polimorfo de TiO_2 más activo para diversas reacciones fotocatalíticas, en comparación con el rutilo o la brookita . Apropiadamente, para ambos tipos de nanopartículas (ferritas espinela y TiO_2), sus valores de banda ancha prohibida sobrepasan el mínimo de 1.23 eV, requerido para la disociación fotocatalítica de la molécula del agua [8].

Capítulo 4. Resultados

4.1.8. Propiedades magnéticas

La **fig. 4.29** muestra la curva de magnetización (M) contra campo magnético aplicado (H) de la ferrita de cobalto (CFO) tratada térmicamente. A partir de la curva M - H se determinaron los parámetros de magnetización de saturación (M_s), magnetización de remanencia (M_r) y coercitividad (H_c) que corresponden a 65, 29 emu/g y 1191 Oe, respectivamente. El valor de M_s para la fase CoFe_2O_4 se encuentra por debajo de su contraparte en bulk (80 emu/g) [144, 145], pero muy cercano (incluso igual) a lo reportado para nanopartículas con tamaños menores a los 50 nm, y sintetizadas por técnicas de química húmeda como el método de microemulsión agua-en-aceite (65 emu/g) [146], sol-gel (62 emu/g) [147], precipitación (47.2 emu/g), y co-precipitación (55.8 emu/g) [17]. Respecto a la coercitividad, esta también se encuentra dentro de lo reportado para la ferrita de cobalto nanométrica. En general, el perfil de la curva CFO exhibe una magnetización e histéresis suaves, un comportamiento típico de materiales ferrimagnéticos [72].

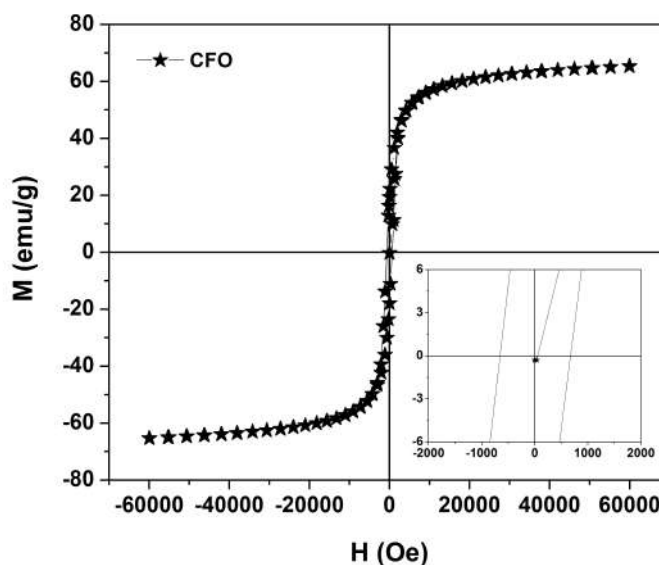


Figura 4.29: Curva M - H (300 K) del nanomaterial CFO tratado térmicamente.

Por otro lado, la **fig.4.30** presenta las curvas M - H adquiridas de los nanomateriales NFO y ZFO, como puede observarse las nanopartículas NFO exhiben un perfil con forma de “S”, muy similar al de las nanopartículas de ferrita de cobalto. Sin embargo, las nanopartículas de ferrita de níquel presentan propiedades magnéticas aún más suaves: una magnetización de saturación de 41.57 emu/g (NiFe_2O_4 bulk: 55 emu/g)[148]

Capítulo 4. Resultados

y una magnetización de remanencia de 0.01 emu/g. Por otra parte su histéresis no se define del todo (**fig.4.30**). Estas características sugieren un comportamiento con mayor similitud al de los materiales superparamagnéticos, que por definición presentan magnetización de remanencia y coercitividad iguales a cero [12, 149]. De manera similar a la ferrita de cobalto, las nanopartículas NiFe_2O_4 sintetizadas por el método de reacción en microemulsión O/W, presentan propiedades magnéticas propias de ferritas espinela a escala nanométrica. A diferencia de los casos anteriores la curva M-H de las nanopartículas ZFO presenta un perfil casi lineal, donde aparentemente no se alcanza la magnetización de saturación; el comportamiento de este material es más similar al de los materiales paramagnéticos [77, 150]. La clase de fenómeno magnético que presentan las tres composiciones (CFO, NFO, y ZFO), se debe al acomodo de los cationes (M^{2+} divalentes y Fe^{3+} trivalentes) en el arreglo cristalino MFe_2O_4 ; los cationes pueden ocupar sitios tetraédricos u octaédricos (coordinados por aniones de oxígeno), dando lugar a estructuras tipo [151]: espinela directa, inversa y mixta (o parcialmente inversa).

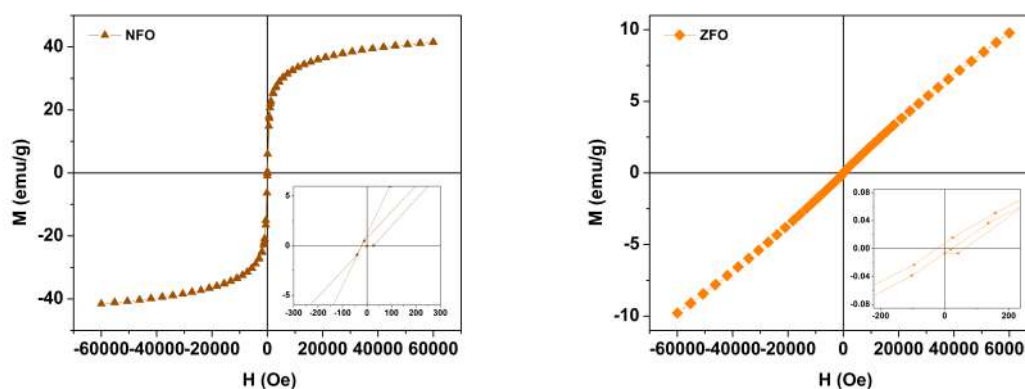


Figura 4.30: Curvas M-H (300 K) de los nanomateriales ZFO y NFO tratados térmicamente.

En este sentido, el tipo de espinela determina el orden de los momentos magnéticos en el material. Típicamente, la mayoría de las ferritas espinela presentan cierto grado de inversión, y exhiben un comportamiento ferrimagnético (en función de los cationes que la conforman) a temperatura ambiente, como en la ferrita de cobalto; en la que los momentos magnéticos de los cationes en sitios octaédricos se encuentran alineados en la misma dirección, de manera similar los momentos magnéticos de los cationes tetraédricos se encuentran alineados en un solo sentido. Sin embargo, el arreglo

Capítulo 4. Resultados

entre ambos es antiparalelo y no de la misma magnitud, por lo que los momentos magnéticos netos no se cancelan, lo cual resulta en un comportamiento macroscópico muy similar al de los materiales ferromagnéticos. Cuando el tamaño de partícula de los materiales ferrimagnéticos es lo suficientemente pequeño, el fenómeno a nanoescala “superparamagnetismo” se hace presente, como en el caso de la ferrita de níquel, que también presenta cierto grado de inversión [119]. Por otro lado, y aunque la ferrita de zinc sintetizada presenta también un tamaño nanométrico, el arreglo resultante de los cationes Zn^{2+} y Fe^{3+} en la estructura cristalina es aparentemente similar a la espinela normal de $ZnFe_2O_4$ en bulk, en la que los momentos magnéticos se anulan unos con otros [152, 153], por lo que la respuesta magnética del material es muy pobre, comparada a las ferritas $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$. Macroscópicamente, el comportamiento magnético de los nanomateriales CFO y NFO es apropiado para la aplicación de los mismos como fotocatalizadores de recuperación.

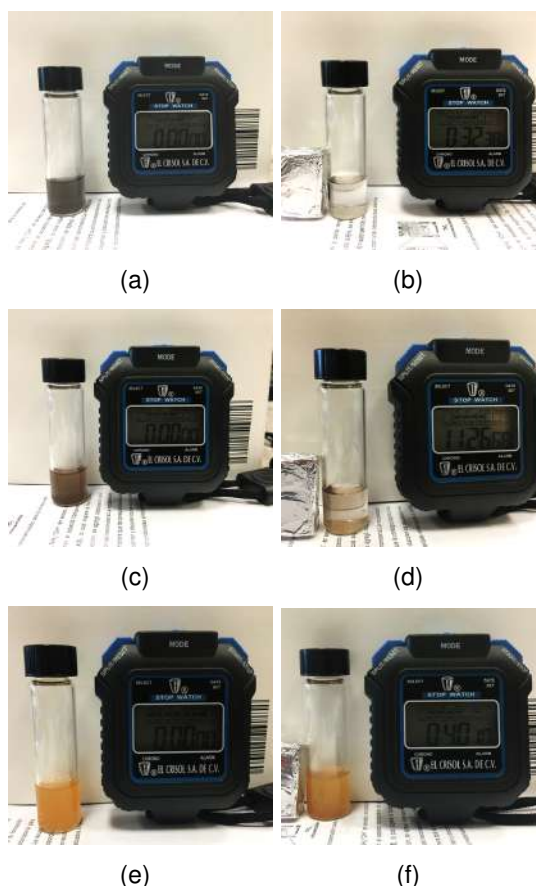


Figura 4.31: Dispersiones de los nanomateriales CFO (a y b), NFO (c y d) y ZFO (e y f) en presencia de un campo magnético aplicado (imán de neodimio). El cronómetro muestra el tiempo transcurrido para que el nanomaterial en polvo sea retenido en la pared del vial.

Capítulo 4. Resultados

Con el campo magnético adecuado (ej. imán de neodimio, Nd) los sólidos pueden ser recuperados con facilidad del medio de reacción, y al poseer una magnetización remanente muy pequeña (ausencia de memoria magnética), podrían ser re-dispersadas para ser aprovechadas nuevamente. Como prueba de concepto, en la **fig. 4.31** se presentan imágenes de dispersiones de los nanomateriales MFO tratados térmicamente, así como las mismas en presencia de un imán de Nd; como puede observarse, el nanomaterial CFO presenta una mayor susceptibilidad magnética, pues a un tiempo más corto (32 s) el material en polvo es retenido en la pared del vial casi en su totalidad. Un caso similar ocurre con el nanomaterial NFO pero a un tiempo mucho más largo (11 min. 26 s). Por otro lado el nanomaterial ZFO presenta una respuesta mucho más lenta, pues aún después de 40 min. una cantidad considerable del nanomaterial sigue suspendida en solución.

Capítulo 4. Resultados

4.1.9. Evaluación fotocatalítica: producción de H_2 por water-splitting

En la **fig. 4.32** se presenta el perfil de evolución de hidrógeno obtenido a partir de la evaluación fotocatalítica (asistida por luz blanca mercurial) de la ferrita de cobalto CFO, en función del tiempo (8 h) y usando metanol como agente de sacrificio (2 %). Se realizaron experimentos a dos temperaturas: 40 y 50 °C, monitoreadas por un sensor de temperatura en la pared externa del fotoreactor. Por un lado, en la prueba a 40 °C, se logra observar un ligero incremento lineal en los micromoles de hidrógeno por gramo de fotocatalizador al transcurrir la segunda hora de iluminación y hasta llegar a un tiempo de 8 horas. La cantidad total producida a la octava hora fue de $11 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$. Por otro lado, al aumentar la temperatura a 50 °C, es posible observar un incremento significativo en la producción de hidrógeno desde las primeras horas de iluminación, generando un total de $127 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$ a la octava hora. Los experimentos fotocatalíticos se extendieron a 24 horas, siendo monitoreados sólo los últimos 60 minutos (hora número 24). Las cantidades de hidrógeno detectadas se muestran en forma comparativa en los histogramas de la **fig.4.32**, de la cual es evidente la mejora en la producción de H_2 como resultado del incremento en la temperatura del reactor fotocatalítico.

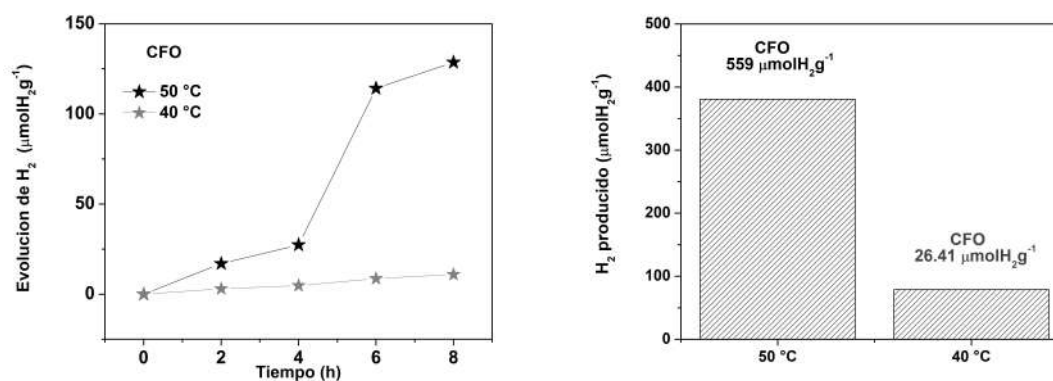


Figura 4.32: Evaluación fotocatalítica del nanomaterial simple CFO: perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.

Una situación similar a la evaluación fotocatalítica del nanomaterial CFO, se observa en los experimentos de la composición NFO (**fig. 4.33**). A los 40 °C, se da una producción de hidrógeno lineal, que alcanza los $37 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$ en la octava hora de iluminación; mientras que a 50 °C, la generación de hidrógeno llega a los $129 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$, en el mismo lapso de tiempo. El incremento en el hidrógeno detectado

Capítulo 4. Resultados

es considerablemente mayor a esta temperatura, tal como se observa también a la hora 24 del experimento, pues se logró generar $381 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$ a comparación de los $79 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$ generados a 40°C .

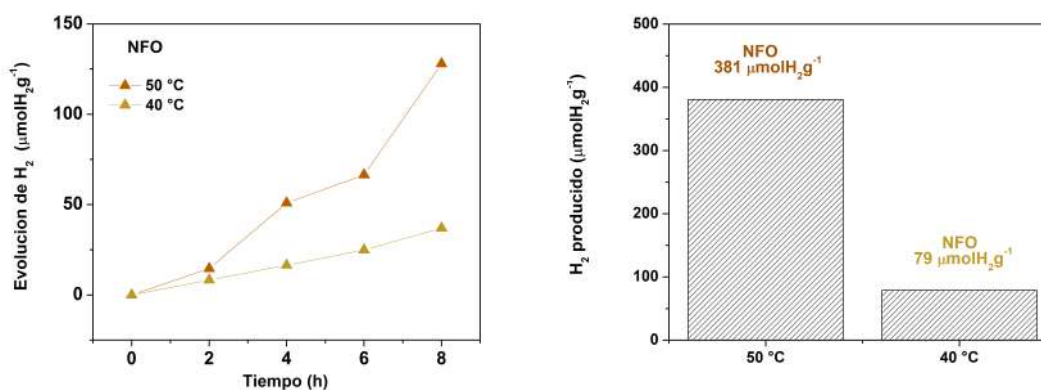


Figura 4.33: Evaluación fotocatalítica del nanomaterial simple NFO: perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.

La mejora en la producción de H₂ al aumentar la temperatura del fotoreactor (usando nanoferritas) podría ser asociada a que a mayor temperatura, la oxidación del metanol es más eficaz, de acuerdo a lo reportado por [154]. El MeOH, funciona como un donador de electrones. Consume irreversiblemente los huecos fotogenerados en la banda de valencia (BV) de la ferrita de cobalto, oxidándose en lugar de las moléculas de H₂O, evitando así su recombinación con el hidrógeno generado en la banda de conducción (BC) del semiconductor CFO. En la **fig. 4.34**, se esquematiza el mecanismo general de producción de H₂, usando MeOH como agente de sacrificio, con base a lo reportado en literatura. Cabe mencionar que idealmente el agente de sacrificio se transforma a CO₂, tras participar en las reacciones redox promovidas por la fuente de irradiación lumínica y los semiconductores.

Considerando la mejora en la producción de H₂ a 50°C , se eligió esta temperatura para estudiar la respuesta fotocatalítica del resto de los nanomateriales sintetizados. En este contexto, la **fig. 4.35** presenta el perfil de evolución de H₂ del nanomaterial ZFO; a comparación de los nanomateriales CFO y NFO, la ferrita de zinc genera una mayor cantidad de hidrógeno por gramo de material a partir de la segunda hora ($117 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$) de evaluación, y mantiene este comportamiento a lo largo de las primeras 8 horas del experimento, produciendo un total de $318 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$. Sin embargo,

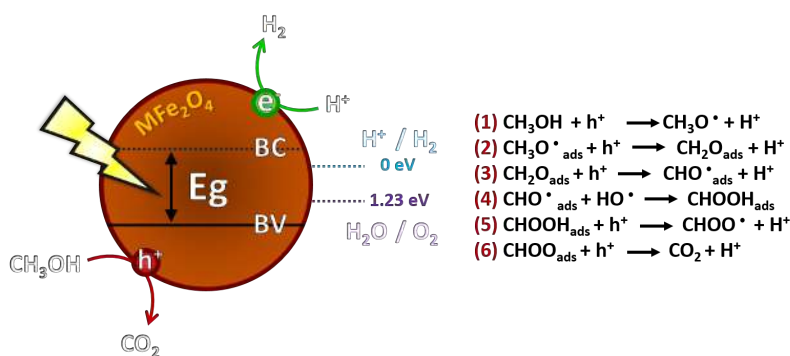


Figura 4.34: Esquema del mecanismo de producción de H₂ (water-splitting) en una nanopartícula de semiconductor MFO (MFe₂O₄), usando MeOH como agente de sacrificio.

en contraste con las ferritas de cobalto y níquel, el nanomaterial ZFO no presenta un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno detectado a las 24 horas de iluminación ($353 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$).

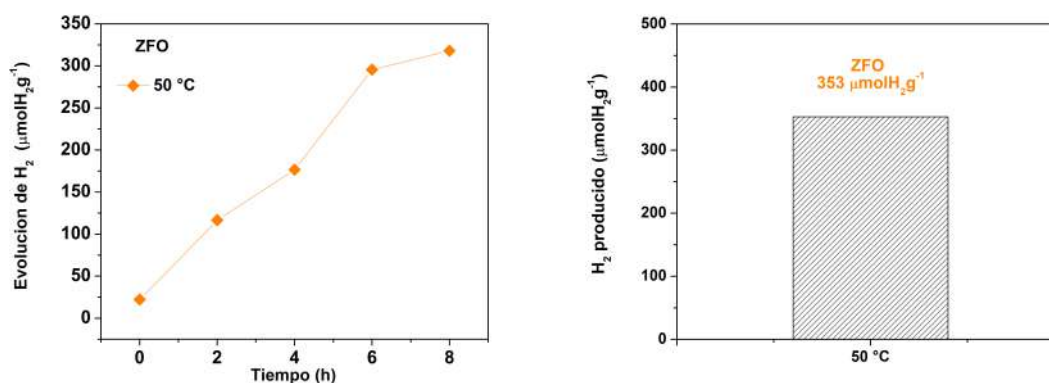


Figura 4.35: Evaluación fotocatalítica del nanomaterial simple ZFO: perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.

Por un lado, a las ocho horas de evaluación del nanomaterial ZFO, es posible asumir que la respuesta superior de esta fase, se debe a una combinación de factores estructurales, y propiedades como: buena cristalinidad, un tamaño de partícula pequeño, porosidad, capacidad de sorción, y lo más relevante, un ancho de banda prohibida (Eg) y posiciones de bandas adecuados. Entre mayor es la brecha entre las bandas de conducción (BC) y valencia (BV) del fotocatalizador, respecto a 1.23 eV (necesarios para la reducción de protones “producción de hidrógeno” (H⁺ / H₂, 0 V vs NHE a pH=0) y la oxidación de agua (O₂ / H₂O, 1.23 V vs NHE pH=0)), la reacción de water-splitting se dirige con mayor facilidad. En este sentido, la ferrita de zinc posee un ancho de banda (Eg: 1.90 eV) más favorecedor que el de la ferrita de cobalto (Eg:

Capítulo 4. Resultados

1.30 eV) y níquel (1.79 eV). Por otra parte, la pobre evolución del nanomaterial a las 24 horas de evaluación fotocatalítica, sugiere un acelerado consumo de MeOH, a etapas tempranas del experimento, por lo que transcurrido el tiempo disminuye la efectividad del agente de sacrificio, elevando la velocidad de recombinación de los portadores de carga y disminuyendo la cantidad de H₂ producido.

En general, el estudio de las ferritas como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno ha sido poco explorado, en comparación con muchos otros materiales, entre ellos el óxido de titanio. Dentro de los reportes más relevantes para este trabajo (considerando la similitud entre las condiciones experimentales), se encuentran los siguientes:

T. Peng et al.[81, 82] . Evaluación de las ferritas de níquel y zinc sintetizadas por un proceso hidrotérmico de 30 h (tratadas térmicamente a 500 °C), produciendo 238 y 15 $\mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$, respectivamente, después de 5 horas de reacción.

Y. Ortega-López et al. [83] . Evaluación de la ferrita de cobalto, sintetizada por el método de co-precipitación y mecano-síntesis, obteniendo una respuesta sobresaliente con 2540 y 3490 $\mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$, respectivamente, después de 8 horas de reacción.

Comparado con estos reportes, los nanomateriales NFO y ZFO sintetizados por microemulsión O/W, presentan una respuesta similar a la ferrita de zinc y superior a la ferrita de níquel, sintetizadas por T. Peng et al. [81]. En el caso del nanomaterial CFO sintetizado también por microemulsión O/W, la respuesta comparada con el material sintetizado por y Ortega-López et al. [83] es baja; sin embargo, las características del material son muy diferentes a las del nanomaterial preparado por microemulsión (ej. áreas superficiales de 4 y 20 m²/g). Por otra lado, la **fig. 4.36** muestra el perfil de evolución de hidrógeno obtenido de la evaluación fotocatalítica del óxido de titanio (anatasa), bajo los mismos parámetros experimentales de las ferritas. Como se observa, a un tiempo de reacción de 8 horas, se producen 293 $\mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$, mientras que a 24 horas se acumula un total de 709 $\mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$. Las dos cantidades, superan las producidas por las distintas ferritas sintetizadas. Aun siendo que el óxido de titanio presenta su mayor absorción en la región del UV, y considerando que la contribución de la fuente de iluminación (capítulo desarrollo experimental) en esta región no es tan

Capítulo 4. Resultados

grande como en la de la región visible. Comparando con estudios recientes, M.-Y. Xie et al. [155] reportan la evaluación del TiO_2 anatasa sintetizado por sol-gel, usando una lámpara de Hg de 400 W (con filtro UV), produciendo $68 \mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$. Cantidad claramente más baja a la generada por el TiO_2 sintetizado por microemulsión; sin embargo, en nuestro trabajo existe la contribución de una pequeña porción de energía con longitud de onda por debajo de la región del espectro de luz visible, aunque hay que destacar también que la potencia de la lámpara de mercurio con que se realizaron nuestros experimentos es más baja (250 W).

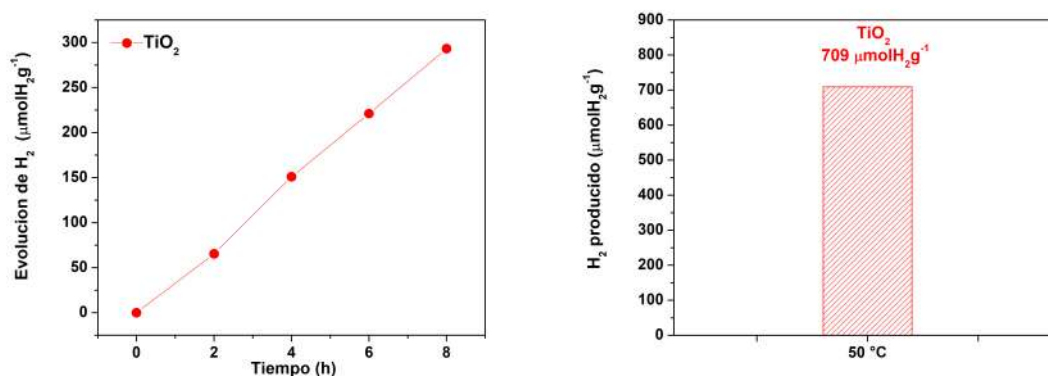


Figura 4.36: Evaluación fotocatalítica del nanomaterial simple TiO_2 : perfil de evolución de hidrógeno en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.

Respecto a la elevada fotoactividad del TiO_2 para la producción de hidrógeno, en comparación a las ferritas sintetizadas, se consideró que una de las causas responsables de ello podría deberse a su afinidad con las moléculas de agua. Mediante la técnica de TGA es posible determinar la capacidad de adsorción/desorción de agua (en vapor) de un sólido, y por ende relacionarla con su afinidad por las moléculas de H_2O . Para ello, se somete al sólido a un proceso previo de limpieza, para su posterior exposición a una atmósfera de vapor de agua mientras se monitorea su cambio en peso; la ganancia y pérdida de peso indican que porcentaje de agua sorbieron los nanomateriales. Para probar esta conjetura, se analizó el nanomaterial CFO y el óxido de titanio, los resultados se presentan en la **fig.4.37**. De acuerdo a los termogramas obtenidos, la ferrita de cobalto adsorbe cerca del 0.78 %, y desorbe 0.72 %, por otro lado el óxido de titanio adsorbe cerca del 1.2 % y desorbe 1.0 %. Estas cantidades corresponden a 82 mg de H_2O por gramo de ferrita de cobalto, y 159 mg H_2O por gramo de TiO_2 . Considerando las áreas superficiales de estos nanomateriales, se obtienen

Capítulo 4. Resultados

1.28 y 1.41 mg H₂O/m² de fotocatalizador, para la ferrita de cobalto y el óxido de titanio, respectivamente. Dado que la diferencia entre la cantidad de agua sorbida entre los nanomateriales CFO y TiO₂ no es tan marcada, no resulta decisivo que la afinidad del hacia el agua sea la razón del comportamiento superior del óxido de titanio en estas pruebas.

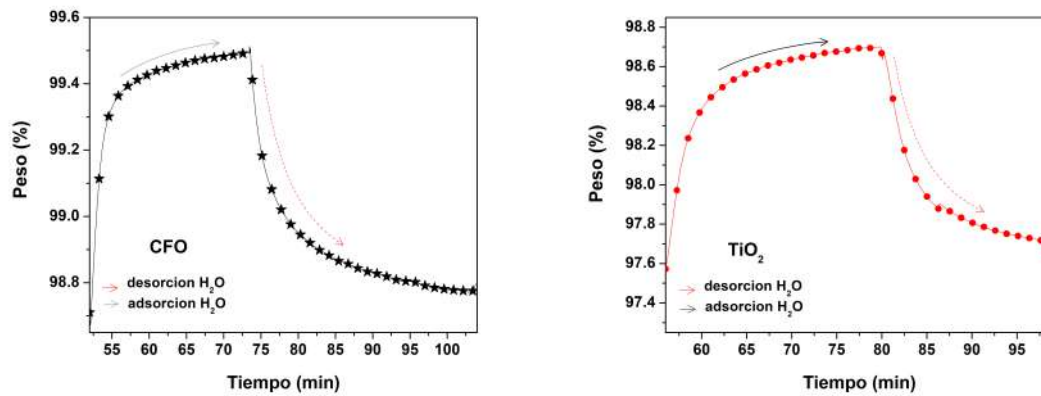


Figura 4.37: Termogramas de adsorción/desorción de H₂O, nanomateriales CFO y TiO₂.

Capítulo 4. Resultados

4.1.10. Estabilidad de los nanomateriales simples

Para demostrar la estabilidad estructural de los nanomateriales (tras ser evaluados para la producción de H_2 por 24 horas), se recuperaron, secaron y analizaron por XRD. Los difractogramas correspondientes se anexan en la **fig. 4.38** para la ferrita de cobalto, y **fig. 4.39** para las ferritas de zinc y níquel. En el caso del nanomaterial CFO, no existen señales adicionales a las detectadas previas a la evaluación fotocatalítica.

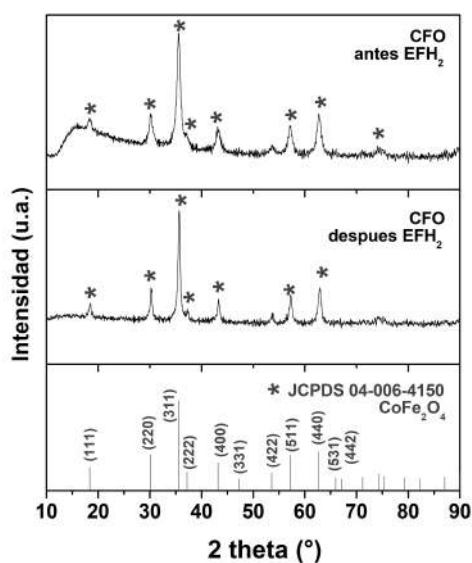


Figura 4.38: Patrón de difracción de rayos X del nanomaterial CFO, antes y después de la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno (EFH₂).

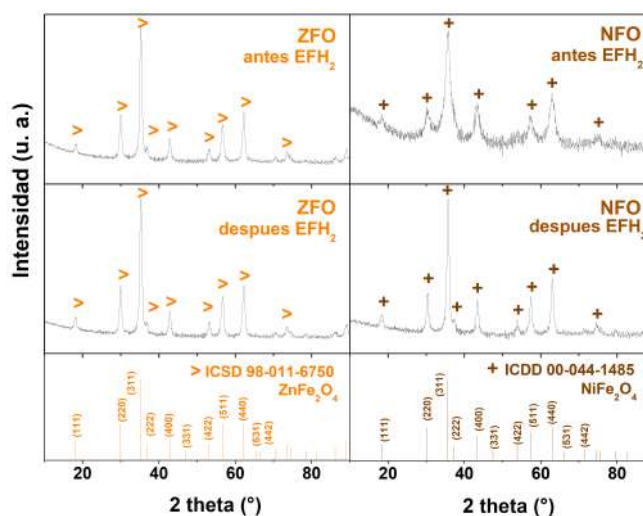


Figura 4.39: Patrón de difracción de rayos X de los nanomateriales ZFO y NFO, antes y después de la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno (EFH₂).

Capítulo 4. Resultados

De la misma manera, los nanomateriales ZFO y NFO no exhiben señales secundarias, las reflexiones que presentan corresponden solamente a las fases de ferrita de zinc y níquel, respectivamente. Sin embargo, y específicamente para la composición NFO, es posible observar una mejora en la cristalinidad del material, pues los picos de difracción son claramente más agudos; inclusive, se logra vislumbrar el plano cristalino (222) cuya contribución previa al tratamiento era imperceptible, debido al ensanchamiento del pico principal de las ferritas, indexado con el plano cristalino (311). El incremento en la cristalinidad de la fase NFO, podría deberse a que previo a la evaluación fotocatalítica, la ferrita de níquel presentaba un tamaño de partícula más pequeño que las otras dos composiciones, por lo cual su estabilidad es relativamente menor; las condiciones de iluminación, temperatura y presión alcanzadas en el reactor fotocatalítico fueron suficientes para propiciar un cambio en su estructura.

Capítulo 4. Resultados

4.1.11. Relación caracterización - desempeño fotocatalítico

Con la intención de correlacionar el desempeño fotocatalítico de los nanomateriales simples con los resultados de su caracterización, se puede considerar lo siguiente:

Área superficial. Por un lado, las ferritas de cobalto y níquel presentan áreas superficiales muy similares, por lo que se podría pensar que la gran similitud entre las cantidades de hidrógeno producidas a las 8 horas es debido a esto. Sin embargo, la cantidad total producida a las 24 horas difiere considerablemente entre ambas. Además, siendo la ferrita de zinc la que presenta el área superficial más baja, se esperaría que presentara también la actividad más pobre, y esto sucede solo después de las 24 horas de irradiación. Dado lo anterior, no resulta del todo coherente considerar que las diferencias en el área superficial sean determinantes en las distintas cantidades de H_2 producidas. En la **fig. 4.40** se presentan los resultados obtenidos de la producción de hidrógeno respecto a este parámetro.

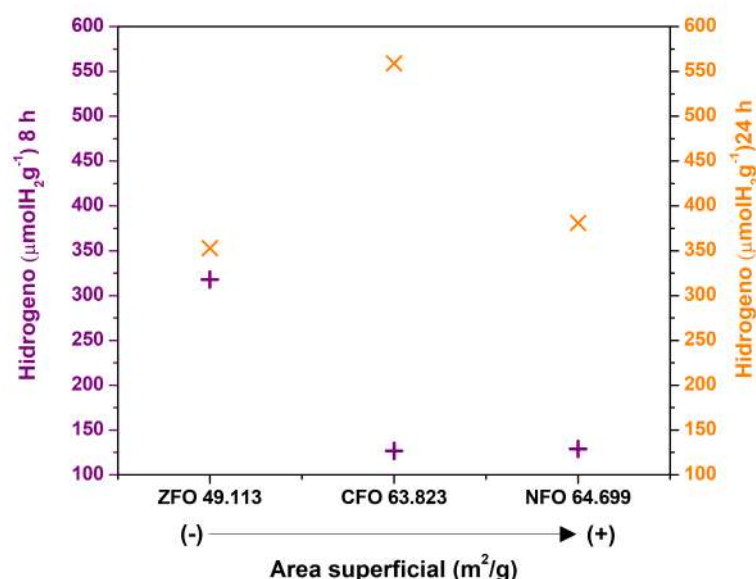


Figura 4.40: Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del área superficial (SSA) de las ferritas tipo espinela.

Estructura, cristalinidad, morfología y tamaño de partícula. Las tres ferritas presentan una estructura cristalina tipo espinela, en el caso de la de zinc, directa, y en las de cobalto y níquel, parcialmente inversa. En cuanto a la cristalinidad, la de cobalto y zinc poseen mayor cristalinidad a comparación de la de níquel, sus tamaños

Capítulo 4. Resultados

de cristalita son de 19, 10 y 4 nm, respectivamente. Por su lado, la morfología en los tres casos es semiglobular, los tamaños aparentes de partícula presentan la tendencia CFO>ZFO>NFO. Tomando en cuenta el tamaño de cristalita de las tres ferritas, y dado que cristales mas grandes poseen menos defectos (siendo los defectos los responsables de una mayor recombinación del par electrón-hueco y por lo tanto una menor actividad fotocatalítica), tiene sentido que la ferrita de cobalto presente la mayor evolución de hidrógeno a las 24 horas de evaluación. Aun así, a las 8 horas del experimento, la cantidad producida por la ferrita de zinc es casi el doble que la de cobalto. Además, asumiendo solamente la cristalinidad, la ferrita de níquel debería presentar la actividad más pobre entre las tres composiciones, dado que presenta un tamaño de cristal muy pequeño, lo cual no se cumple estrictamente. Por lo tanto, la cristalinidad de las ferritas tampoco es el factor decisivo en la diferencia de producción de hidrógeno entre las tres composiciones. En la **fig. 4.40** se presentan los resultados obtenidos de la producción de hidrógeno respecto a este parámetro.

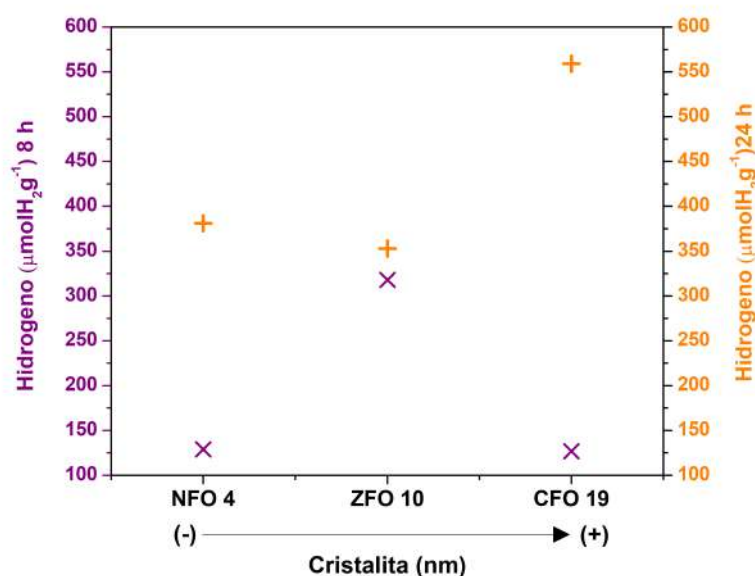


Figura 4.41: Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del tamaño de cristalita de las ferritas tipo espinela.

Bandgap. Entre mayor es el valor de banda ancha prohibida, mayor es la fuerza impulsora que permite disociar la molécula del agua (siempre y cuando las bandas electrónicas se encuentren en las posiciones adecuadas). A consideración de esta aseveración, la ferrita de zinc que posee un mayor E_g se encuentra mayormente favorecida para producir hidrógeno, seguida de la de níquel y por último la de cobalto.

Capítulo 4. Resultados

Esto se cumple en los experimentos evaluados a las 8 horas de irradiación; sin embargo, a las 24 horas esta tendencia se invierte. La posible explicación de este acontecimiento se describió previamente.

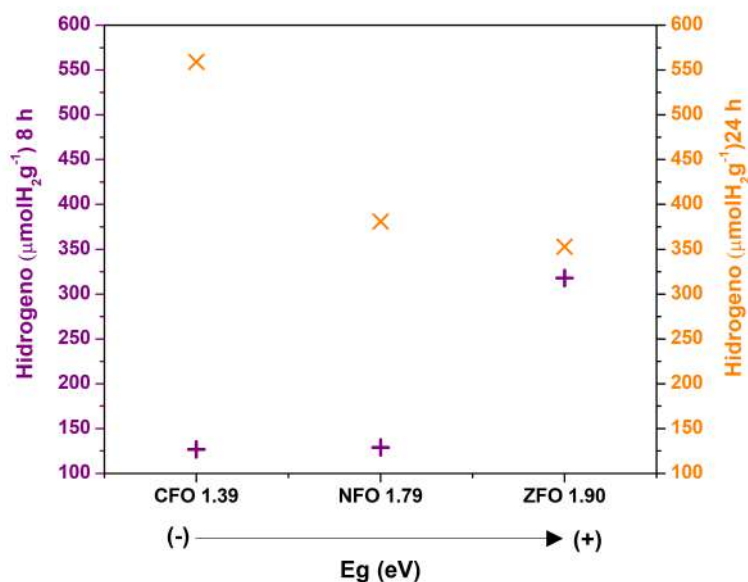


Figura 4.42: Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del bandgap de las ferritas tipo espinela.

Sin dejar de lado el nanomaterial simple óxido de titanio, el conjunto de características y propiedades que este presenta son de manera general más sinérgicas en su desempeño fotocatalítico. El TiO_2 posee un área superficial casi del doble que las ferritas espinela, por lo tanto un mayor número de sitios activos. Estructuralmente, posee buena cristalinidad y un tamaño de cristalita en el orden de las ferritas espinela, además de una morfología semiglobular y tamaños de partícula un poco más pequeños, en estos aspectos no hay una diferencia considerable a las composiciones MFO. Aunque aunado a su composición química, su estructura cristalina es obviamente distinta (tetragonal), lo cual trae consigo cambios en sus propiedades, entre ellas quizá la más relevante: el valor de su ancha de banda prohibida, que es mayor al de las espinela, y aunque se esperaba que su actividad fuera menor (considerando la fuente de iluminación), su comportamiento sugiere que permite una mejor difusión de cargas a la superficie, y por lo tanto una mayor actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno.

Capítulo 4. Resultados

4.2. **Nanomateriales híbridos CFO-TiO₂**

Como se mencionó en el desarrollo experimental, se exploraron dos estrategias de síntesis para obtener el nanomaterial híbrido CoFe₂O₄-TiO₂ (CFO-TiO₂): la ruta de *impregnación* y la ruta *semilla*. Se eligió el sistema compuesto por ferrita de cobalto para estudiar las condiciones de síntesis, y en base a los resultados elegir la ruta adecuada para preparar posteriormente los sistemas híbridos NFO-TiO₂ y ZFO-TiO₂.

4.2.1. **Estrategias de síntesis impregnación y semilla**

El mecanismo de formación (**fig. 4.43**) de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ puede ser explicado y entendido mediante los principios que rigen el método de reacción en microemulsión O/W [10, 11]. Primero, para la síntesis de la fase CFO, los precursores 2-EH de Co (II) y Fe (III) fueron contenidos en nanogotas de isooctano, estabilizadas por una monocapa de surfactante, y dispersas en una fase acuosa continua. Posteriormente de la adición de la base adecuada, ocurre la reacción de precipitación que dirige la formación del óxido de hierro y cobalto (CFO) dentro de las gotas de aceite que actúan como nanoreactores, confinando el producto sólido (el precipitado) a escala nanométrica. Una vez formados los primeros núcleos de CFO y después de 24 horas de reacción, se obtiene la fase espinela cúbica dispersa en el sistema coloidal a las condiciones de temperatura adecuadas. Después de la formación de la ferrita de cobalto se implementaron las dos estrategias de síntesis, usando la fase CFO como “sustrato”, y tratando de acoplar la fase de óxido de titanio en la superficie de la ferrita. Por la estrategia *impregnación*, la ferrita de cobalto (en microemulsión) es mezclada con las nanopartículas amorfas de óxido de titanio (en microemulsión). Considerando el tamaño pequeño de las gotas de microemulsión, como el de los productos sólidos obtenidos, y la gran área interfacial aceite/agua, es posible asumir un gran nivel de interacción a nanoescala entre las fases inorgánicas CFO y TiO₂, lo cual dirige una buena distribución del óxido de titanio sobre la ferrita de cobalto. Después de desestabilizar el sistema coloidal (al añadir acetona), la “coagulación” de las nanopartículas promueve una incorporación íntima de óxido de titanio amorfo sobre el sistema de ferrita de cobalto, formando así el nanomaterial híbrido CFO-TiO₂. Por otro lado, mediante la estrategia denominada *semilla*, los primeros núcleos de óxido de titanio amorfo se

Capítulo 4. Resultados

crecen directamente sobre la superficie de las nanopartículas de ferrita de cobalto, debido a la reacción confinada del precursor Ti (IV) 2-EH y el NH_4OH , promovida por las colisiones entre las gotas de aceite (que contienen también las nanopartículas CFO), que permiten el intercambio de reactivos entre la interface aceite/agua. A través de esta estrategia se debe formar un recubrimiento más homogéneo de TiO_2 sobre el nanomaterial CFO (respecto a la estrategia impregnación), obteniendo así el híbrido CFO- TiO_2 . Finalmente para cristalizar la fase de óxido de titanio, se realizó el tratamiento térmico de las heteroestructuras sintetizadas. La coloración de los sistema híbridos CoFe_2O_4 - TiO_2 fue más clara que el de las nanopartículas simples de ferrita de cobalto, debido a la incorporación de la fase del óxido de titanio.

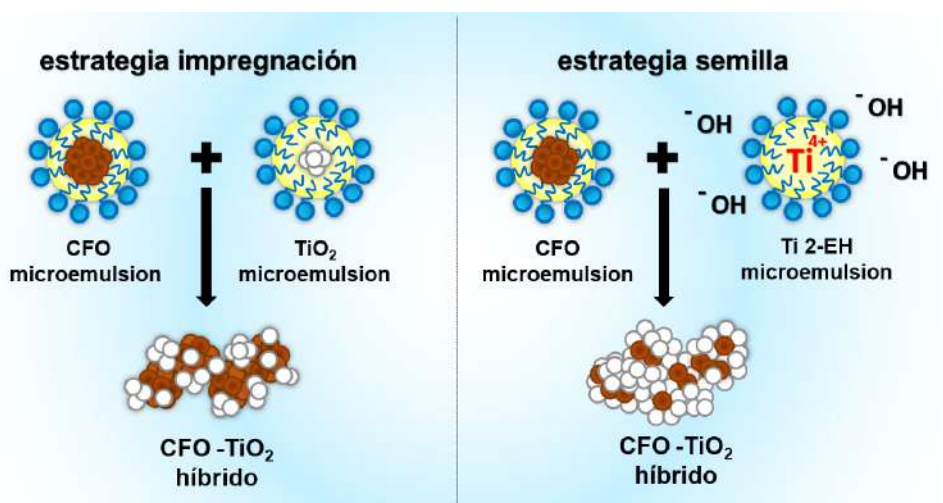


Figura 4.43: Mecanismo general de formación del nanomaterial híbrido CFO- TiO_2 (estrategias *impregnación* y *semilla*), basado en el método de reacción en microemulsión O/W.

A continuación se presentan y discuten los resultados más relevantes obtenidos de la caracterización de los nanomateriales híbridos CFO- TiO_2 sintetizados por las estrategias de síntesis de *impregnación* y *semilla*.

Capítulo 4. Resultados

4.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

Como primera aproximación se realizó la síntesis del nanomaterial híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (CFO-TiO_2) mediante la estrategia *impregnación*, con una relación molar 90:10. El patrón XRD del material sin tratamiento térmico **fig.4.44** exhibe tres de las señales de mayor intensidad de la ferrita de cobalto (*). Tal como se demostró en el capítulo de nanomateriales simples, la transformación del TiO_2 amorfo a la fase cristalina anatasa requiere de un tratamiento térmico; en este sentido, se sometió el material a 450°C durante 120 minutos. Cabe mencionar que estas condiciones han resultado efectivas en estudios similares reportados en la literatura (para la síntesis de materiales híbridos CFO-TiO_2) [100, 101, 156, 157], y concuerdan con los estudios realizados por TGA (en este trabajo) para los materiales simples.

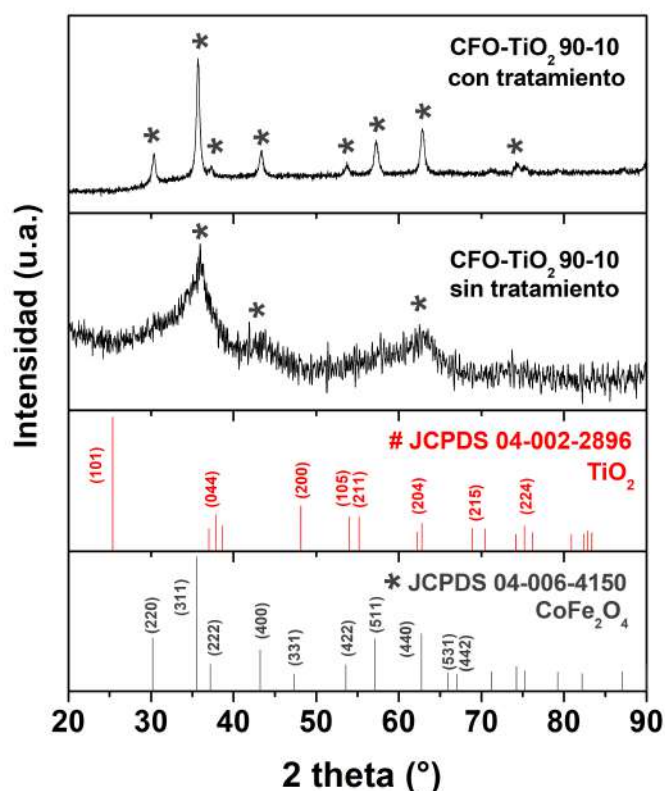


Figura 4.44: Patrón XRD del nanomaterial híbrido CFO-TiO_2 90-10 sintetizado por la estrategia *impregnación*, antes y después del tratamiento térmico.

Como puede observarse en el difractograma del material con tratamiento, las señales de la fase CFO (*) se vuelven mucho más agudas e intensas, pero aun así no se logra identificar ninguno de los picos asociados a la fase TiO_2 (#). Puesto que previamente se comprobó que la fase anatasa cristaliza bajo estas condiciones, los

Capítulo 4. Resultados

resultados sugieren que el porcentaje de TiO_2 no es el suficiente para ser detectado (3% en peso), debido a que la difracción de la fase CoFe_2O_4 se impone sobre la titania. De cualquier manera, con el propósito de tener la certeza de que los híbridos presentarán la fase cristalina anatasa, y al precedente de que entre mayor el porcentaje de TiO_2 mejor las propiedades fotocatalíticas del material híbrido [100, 106], se incrementó la cantidad molar de titanio. Se sintetizaron nanomateriales con una composición CFO- TiO_2 25-75, que equivalen a una relación 1:1 en peso. Respecto a este último material, el difractograma del mismo previo al tratamiento térmico presenta un perfil similar al de la composición molar CFO- TiO_2 90-10; mientras que después del tratamiento, es posible confirmar la cristalización de la fase amorfa del óxido de titanio presente en el material (**fig.4.45**).

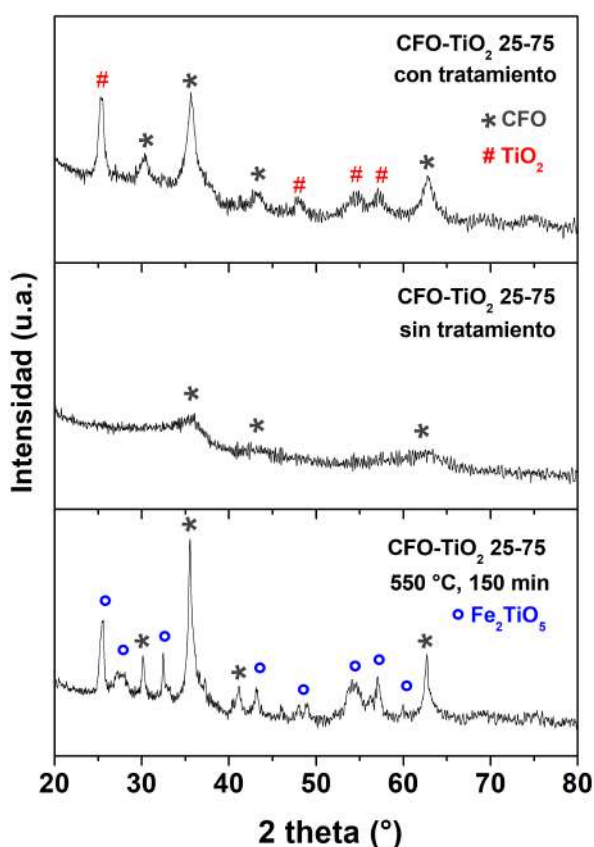


Figura 4.45: Patrón de XRD del nanomaterial híbrido CFO- TiO_2 25-75 (estrategia *impregnación*), antes y después del tratamiento térmico a 450 °C, 300 min. Además del mismo tratado térmicamente a 550 °C, 150 min.

La cristalización de la fase de titanio es evidente debido a que es posible identificar señales adicionales a las de la ferrita de cobalto, que coinciden con los principales picos del TiO_2 anatasa, con ficha cristalográfica JCPDS 04-002-2896 (#). Con el propósito

Capítulo 4. Resultados

de incrementar la cristalinidad del material, se aumentó la temperatura de tratamiento a 550 °C y se disminuyó el tiempo a 150 minutos. Sin embargo bajo estas condiciones se favoreció la reacción entre las fases CFO y TiO_2 , formando la fase secundaria Fe_2TiO_5 (**fig. 4.45**) con ficha cristalográfica PDF 01-070-2728, que con base a la literatura es común que aparezca a grandes porcentajes de hierro y titanio [158]. Cabe mencionar que esta fase presenta pobres propiedades fotocatalíticas, por lo que su presencia en los materiales resulta contraproducente. Como una alternativa para aumentar la cristalinidad (sin elevar la temperatura), se incrementó la duración del tratamiento de 150 a 300 minutos. Los resultados obtenidos (**fig. 4.46**) fueron positivos, pues como se logra observar existe un incremento en la intensidad de la señal más intensa de la fase CoFe_2O_4 .

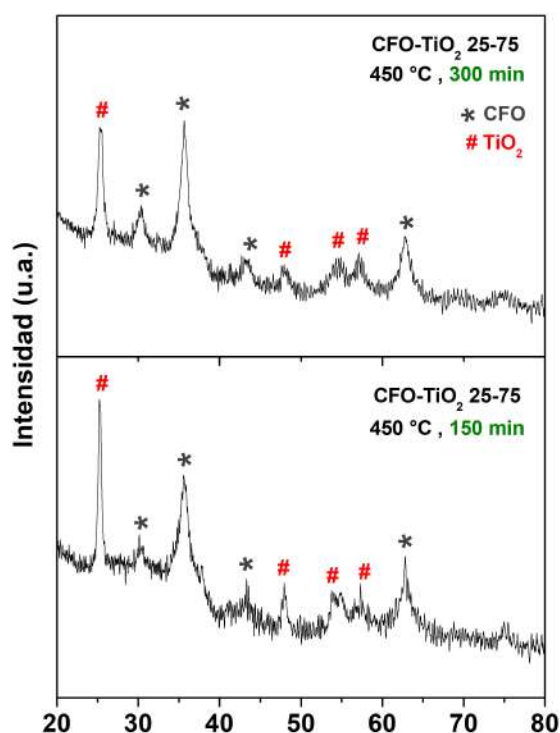


Figura 4.46: Patrón XRD del nanomaterial híbrido CFO- TiO_2 25-75 (estrategia *impregnación*) tratado térmicamente a 450 °C por 150 y 300 minutos.

Considerando estos resultados, se sintetizó el nanomaterial híbrido CFO- TiO_2 25-75 por la estrategia *semilla*, y se le trató térmicamente a 450 °C durante 300 minutos; en la **fig. 4.47** se comparan los difractogramas de este material con los de la estrategia *impregnación*. Por un lado, los materiales híbridos sin tratamiento térmico no presentan

Capítulo 4. Resultados

picos significativos, solo indicios de las señales asociadas a la fase ferrita de cobalto (*), debido al carácter nanométrico de la ferrita tipo espinela y la amorficidad de la fase de titanio. En cambio, los materiales sometidos a 450 °C exhiben al menos tres de las señales más intensas de cada fase cristalina (CFO (*): (220), (311) y (440); TiO₂ (#): (101), (200) y (204)), como resultado del incremento en la cristalinidad a consecuencia del tratamiento térmico aplicado.

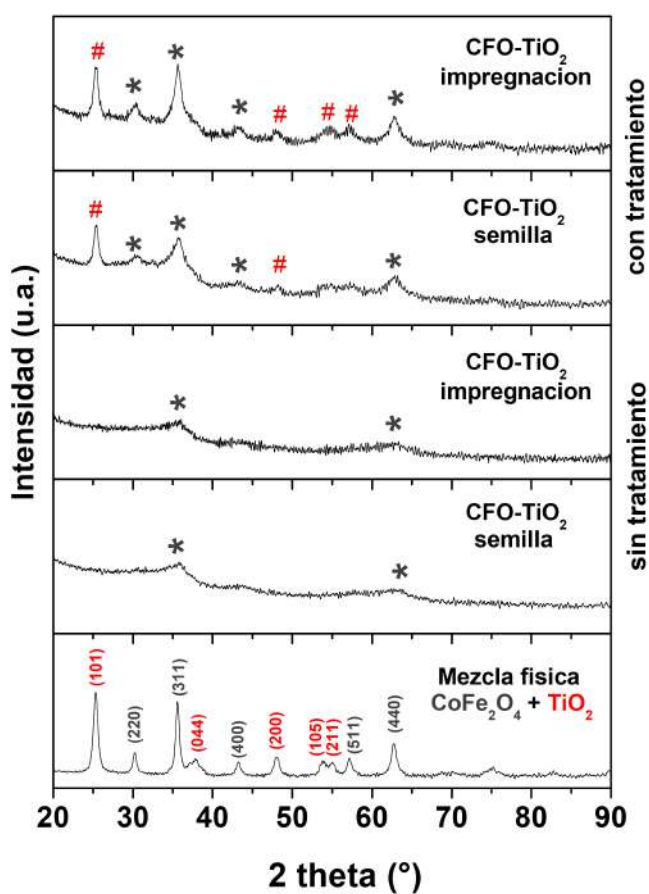


Figura 4.47: Comparativo de los patrones XRD de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ 25-75 sintetizados por la estrategia *impregnación* y *semilla*.

Además, es posible observar características peculiares efecto de la estrategia de síntesis. Por ejemplo, en el caso del híbrido sintetizado por la estrategia *impregnación*, es evidente que la señal (311)_{CFO} se encuentra más definida que la correspondiente a la estrategia *semilla*. Esto puede ser atribuido a que en la estrategia *semilla* las nanopartículas de TiO₂ recubren con mayor homogeneidad la superficie de las nanopartículas de ferrita de cobalto, debido al crecimiento in-situ de esta fase sobre las semillas de CFO, por lo que la contribución de difracción de la ferrita de cobalto es

Capítulo 4. Resultados

menor en el caso del híbrido sintetizado a través de la estrategia *semilla* que en el híbrido sintetizado por la estrategia de *impregnación*, aun considerando que la composición en ambos materiales es la misma. El efecto de las estrategias de síntesis es aún más notorio si se compara con el difractograma de una mezcla física de nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4+\text{TiO}_2$ 25+75 (**fig. 4.47**). Como puede observarse, el difractograma de la mezcla física es una simple suma de la difracción de la ferrita cubica tipo espinela y la fase tetragonal anatasa, por lo que el patrón exhibe las señales de las fases CoFe_2O_4 y TiO_2 sobrepuestas una de la otra. Por su parte, aunque los perfiles de difracción de los nanomateriales híbridos presentan al menos las señales más representativas de ambas fases, sus picos son más robustos y claramente menos intensos. La disminución en la intensidad de las señales de los híbridos, es una característica común en los perfiles de difracción de fases magnéticas recubiertas con nanopartículas de óxido de titanio, tal como lo reportan M. Abbas et al. [159]. Por otro lado, y al igual que para los materiales simples, se realizó el refinamiento por Rietveld para los híbridos CFO-TiO₂ 25-75 tratados térmicamente, se estimó su tamaño de cristalita y el parámetro de red. A partir de los datos obtenidos (**tabla 4.6**), es posible observar que el tamaño de cristalita de la fase CFO, para el material sintetizado por la estrategia *semilla* es más pequeño (d_{DRX} : 3.17 nm) que el de la estrategia *impregnación* (d_{DRX} : 7.34 nm), y este último menor que el estimado para la mezcla física (d_{DRX} : 17.54 nm).

Tabla 4.6: Tamaño de cristalita (d_{XRD}) y parámetro de red (a) de los materiales híbridos CFO-TiO₂ 25-75 (estrategia *impregnación* y *semilla*), estimados por refinamiento Rietveld.* R_{Bragg} : impregnación 0.51, semilla 0.65 y mezcla física 0.49

Material	d_{XRD} (nm) CFO	a (Å) CFO	d_{XRD} (nm) T	a (Å) T	c (Å) T
Impregnación	7.34	8.369	15.6	3.79	9.488
Semilla	3.17	8.384	17.45	3.782	9.507
Mezcla física	17.54	8.368	13.86	3.789	9.502

Estos valores sugieren la inhibición del crecimiento de cristal de CFO cuando se le deposita la fase de titanio, y en mayor medida cuando se hace in-situ como en la estrategia *semilla*. Respecto al óxido de titanio, los valores de tamaño de cristalita no difieren considerablemente de una muestra a otra, por lo que se asume que no existe un gran efecto en la cristalización del TiO₂ a causa de las estrategias de síntesis. En cuanto al parámetro de red, se puede observar que los valores obtenidos (**tabla 4.6**) para las fases CFO y TiO₂, en los híbridos, difieren a los estimados para las fases puras

Capítulo 4. Resultados

(CFO: 8.374 Å (a) y TiO₂: 3.786 (a) y 9.488 Å (c)). Esta diferencia puede ser atribuida a la sustitución parcial de los iones Fe³⁺ y/o Co²⁺ por los iones Ti⁴⁺ en la estructura de la anatasa del TiO₂, debido a la difusión propiciada por el tratamiento térmico, y a la similitud entre los tamaños iónicos de los metales implicados como lo reportado por Raju y Murthy [160]. De cualquier manera, la ausencia de picos ajenos a las fases sintetizadas permite descartar cualquier reacción entre la ferrita de cobalto y el óxido de titanio, a excepción del posible dopaje ya comentado.

Capítulo 4. Resultados

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la **fig.4.48** se presentan las micrográficas electrónicas correspondientes a los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ sintetizados por la estrategia *impregnación* con las composiciones 90-10 y 25-75, después del tratamiento térmico. Como se observa en las regiones analizadas, los materiales se encuentran compuestos por nanopartículas aglomeradas, de manera similar a las nanopartículas de ferrita de cobalto y óxido de titanio (capítulo nanomateriales simples). En la micrografía electrónica del nanomaterial CFO-TiO₂ 90-10 (**fig. 4.48a**), es posible distinguir con mayor facilidad los bordes que definen las nanopartículas individuales, esto sugiere que las nanoestructuras que se muestran podrían corresponder en mayor proporción a la fase de ferrita de cobalto, ya que es la que presenta tamaños más grandes por lo que se alcanzan a resolver de mejor manera. Además, al ser esta la fase inorgánica que se recubre con las nanopartículas de óxido de titanio, que son más pequeñas, resulta coherente que al aumentar la proporción de Ti se dificulte identificar con precisión los bordes de las nanopartículas, como en el caso de los híbridos CFO-TiO₂ 25-75 (**fig. 4.48 b y c**), ya que la fase de TiO₂ estaría más expuesta. Por su parte, el nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 25-75 sintetizado por la estrategia *semilla* exhibe una morfología muy similar al nanomaterial híbrido de la misma composición, sintetizado por la estrategia *impregnación*. A partir de las imágenes obtenidas resulta complicado observar diferencias morfológicas significativas entre los nanomateriales híbridos sintetizados por ambas estrategias de síntesis.

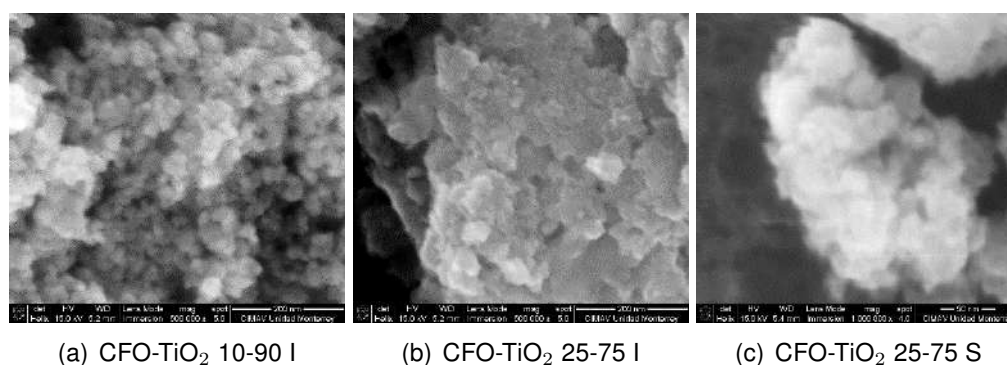


Figura 4.48: Micrográficas de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ 10-90 y 25-75, después del tratamiento térmico. (I): estrategia *impregnación*, (S): estrategia *semilla*.

Adicionalmente, los espectros EDX (**fig. 4.49**) y el análisis semicuantitativo de

Capítulo 4. Resultados

estos materiales confirman la presencia de los elementos Fe, Co y Ti (además del O). Los valores porcentuales (**tabla 4.7**) para los elementos que componen las fases CFO y TiO_2 son muy cercanos a las relaciones molares (RM) establecidas para la síntesis de los híbridos.

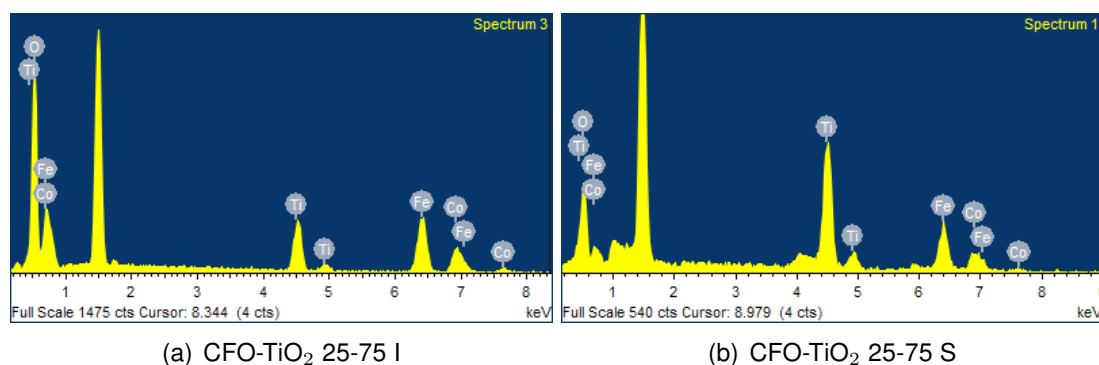


Figura 4.49: Espectros EDX de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ 25-75 estrategias *impregnación* (I) y *semilla* (S).

Tabla 4.7: Valores nominales y experimentales (% en peso) estimados por EDX de los nanomateriales CFO-TiO₂ 25-75 sintetizados por la estrategia *impregnación* y *semilla* después del tratamiento térmico (RM_N : relación molar nominal, $\%_N$: porcentaje nominal, I: *impregnación*, S: *semilla*).

Elemento	RM_N	$\%_N$	RM_I	$\%_I$	RM_S	$\%_S$
Fe	1	12.42	0.45	5.58	0.72	8.94
Co	2	23.54	1.12	13.18	1.34	15.77
Ti	3	30.29	3.39	34.2	2.68	27.05

Cabe mencionar que a partir de este punto se descartó el nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 90-10 para su posterior caracterización. El estudio de este material por XRD y SEM fue de utilidad para contrastar las características estructurales y morfológicas a un bajo (10 % molar) y alto (75 % molar) contenido de nanopartículas de óxido de titanio.

Capítulo 4. Resultados

4.2.4. Microscopía electrónica de transmisión HRTEM modalidad STEM

Con el propósito de establecer las características morfológicas de los híbridos CFO-TiO₂ 25-75 se caracterizaron los materiales obtenidos por HRTEM-STEM. En este contexto, la **fig.4.50** presenta las micrográficas electrónicas en campo claro y campo oscuro de los sólidos sintetizados por las estrategias *impregnación* y *semilla*, previo al tratamiento térmico. De manera general, gracias al contraste entre los dos modos de imagen es posible distinguir cúmulos de nanopartículas semiglobulares, cubiertos por una capa de material que puede ser asociada al carbono amorfo anclado al nanomaterial (derivado del tratamiento térmico por los restos de surfactante); a mayores magnificaciones (**fig.4.50 c y f**) se aprecian nanocristales que de acuerdo a sus espaciados interplanares pertenecen a la fase CoFe₂O₄ (JCPDS 04-006-4150). Esto resulta coherente ya que la ferrita de cobalto cristaliza directamente en la microemulsión, a diferencia de la fase anatasa del TiO₂, que ya en resultados previos se demostró su carácter amorfo sino es que no se realiza un tratamiento térmico.

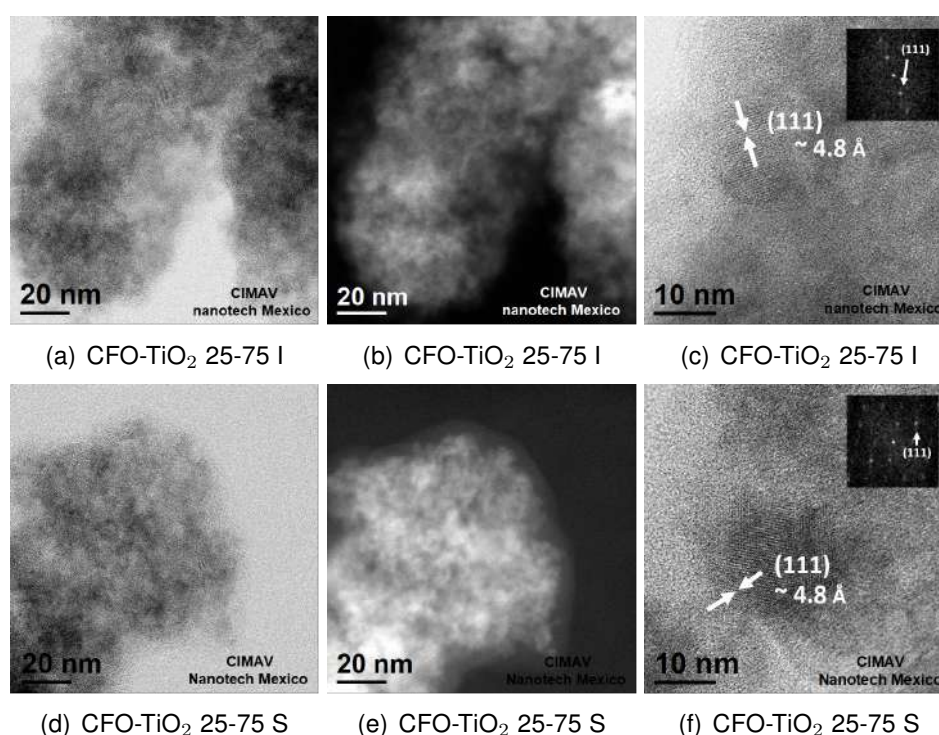


Figura 4.50: Micrográficas en campo claro y oscuro de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ 25-75, sintetizados por las estrategias *impregnación* (I) y *semilla* (S), antes del tratamiento térmico.

Una vez tratados térmicamente, los nanomateriales híbridos exhiben nanopartículas aparentemente más grandes (**fig.4.51**), debido a los procesos de cristalización

Capítulo 4. Resultados

promovidos por la temperatura (450 °C). Aun así sus dimensiones son menores a las de las nanopartículas de ferrita de cobalto (capítulo nanomateriales simples), debido principalmente a la incorporación de las nanopartículas simples de óxido de titanio sobre la superficie de la espinela. De acuerdo a Fu et al.[106] quienes sintetizaron heteroestructuras $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ por la ruta de co-precipitación acoplada con el método sol-gel, las nanopartículas de ferrita de cobalto absorben con mayor intensidad los electrones (a comparación del óxido de titanio), por lo que las regiones más oscuras de las micrografías (campo claro) podrían ser asignadas a la fase espinela; sin embargo, las nanopartículas sintetizadas por microemulsión O/W son mucho más pequeñas y tienden a formar aglomerados (regiones más gruesas), que también proveen contraste de imagen, dificultando la identificación de las fases CoFe_2O_4 y TiO_2 . También es posible apreciar que las nanopartículas presentan fronteras difusas, de manera similar a lo reportado Stefan et al. [90] para nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ tipo core-shell, con tamaños en el orden de los 20 nm.

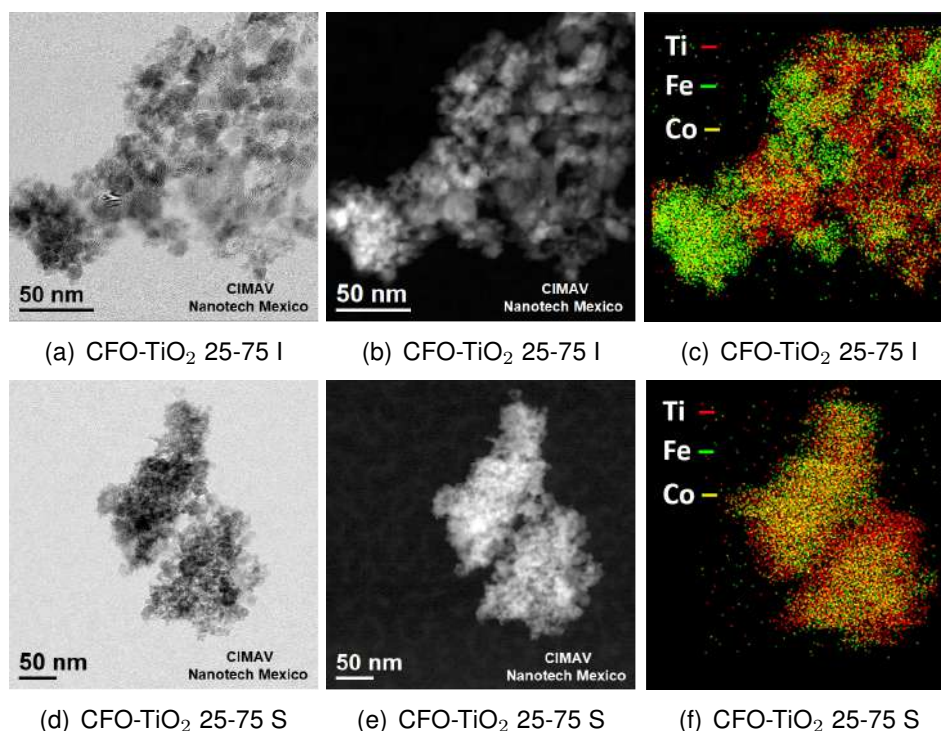


Figura 4.51: Micrografías HRTEM-STEM (campo claro y oscuro) de los nanomateriales CFO-TiO₂ sintetizados por las estrategias *impregnación* (I) y *semilla*(S), tratadas térmicamente. Se anexa el mapeo elemental correspondiente a las nanopartículas híbridas.

Complementario al modo imagen, se realizó el mapeo elemental (**fig.4.51**) y el análisis semicuantitativo por EDX (**tabla 4.8**) de las regiones analizadas. Respecto

Capítulo 4. Resultados

al mapeo elemental, el nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ sintetizado a través de la estrategia *impregnación* muestra una distribución elemental más segregada que la del nanomaterial sintetizado por la estrategia *semilla*, de acuerdo a las regiones coloreadas en rojo, verde y amarillo, que corresponden a las zonas en las que se detectan los elementos Ti, Fe y Co, respectivamente. Este hecho concuerda con lo planteado, dado que en la estrategia *impregnación* se espera que las fases se acoplen una con otra por simple mezclado, una vez ya formadas las nanopartículas, por lo que la unión entre las fases pudiera ser no tan efectiva como en la estrategia *semilla*, en la que se pretende que el TiO₂ crezca directamente sobre las nanopartículas de CoFe₂O₄, asegurando un acoplamiento más íntimo y homogéneo. En cuanto al análisis por EDX, los valores experimentales del Co y el Fe, se encuentran un poco debajo de los nominales, pero en una relación cercana a la estequiometría 1:2 para la fase CoFe₂O₄; mientras que el valor correspondiente al Ti es también más bajo, para el material de la estrategia *semilla*, y un poco más alto, para el material de la estrategia *impregnación*. Estas variaciones podrían deberse a que la señal del titanio enmascara parcialmente las señales del cobalto y hierro, dado que el Ti se encuentra sobre la superficie, además de que el análisis es semicuantitativo y puntual sobre la región específica estudiada.

Tabla 4.8: Valores nominales (N) y experimentales estimados por EDX de los nanomateriales CFO-TiO₂ 25-75 sintetizados por la estrategia *impregnación* (I) y *semilla* (S) después del tratamiento térmico (% en peso, RM: relación molar).

Elemento	RM _N	% _N	RM _I	% _I	RM _S	% _S
Co	1	12.42	0.45	5.58	0.72	8.94
Fe	2	23.54	1.12	13.18	1.34	15.77
Ti	3	30.29	3.39	34.2	2.68	27.05

En las micrografías a más altas magnificaciones, es posible apreciar las regiones periódicas que definen a las nanoheteroestructuras sintetizadas (nanocristales). Sus espaciados interplanares (~3.5 nm : (101) TiO₂ y ~2.5 nm : (311) CFO) corresponden con las fases cristalinas de la ferrita de cobalto (JCPDS 04-006-4150) y el óxido de titanio (JCPDS 04-002-8296), por lo que se confirma su co-existencia en una sola plataforma (los nanomateriales híbridos) mediante las estrategias de síntesis: *impregnación* (**fig.4.52**) y *semilla* (**fig.4.53**). De manera particular, en la micrografía del híbrido sintetizado por la estrategia *impregnación* (**fig.4.52b**), se logran distinguir una serie de nanocristales conectados a través de al menos una de sus caras, resultado de

Capítulo 4. Resultados

la mezcla microemulsión-microemulsión de las nanopartículas CoFe_2O_4 y TiO_2 . Por su parte, la micrografía del híbrido sintetizado por la estrategia *semilla* (**fig.4.53b**), muestra dos nanocristales unidos a través de su superficie, donde además uno de ellos es recubierto por una capa de material cristalino (que pudiera ser asociada a la fase del TiO_2) resultado de la reacción in-situ del precursor Ti(IV)-2EH sobre los nanocristales de CoFe_2O_4 empleados como semillas.

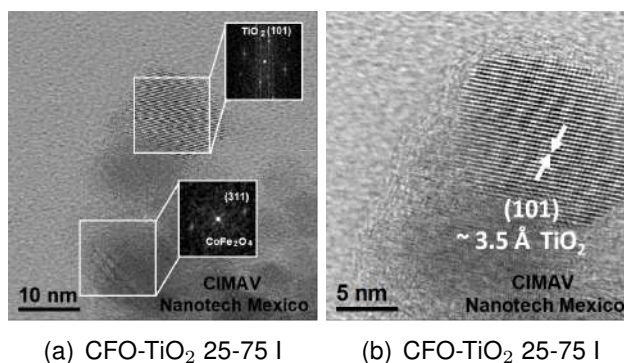


Figura 4.52: Micrografías HRTEM-STEM (campo claro) en altas magnificaciones de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ sintetizados por la estrategia *impregnación*, tratados térmicamente.

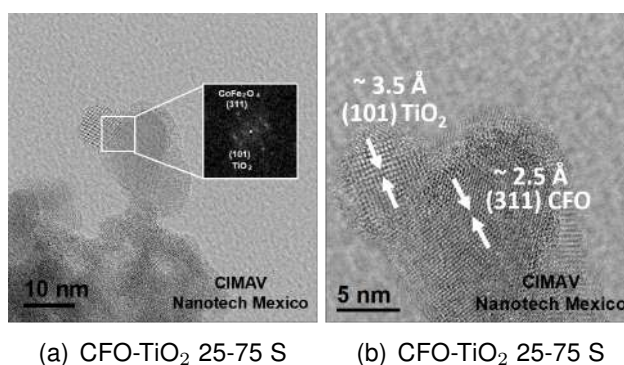


Figura 4.53: Micrografías HRTEM-STEM (campo claro) en altas magnificaciones, de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ sintetizados por la estrategia *semilla*, tratados térmicamente.

Capítulo 4. Resultados

4.2.5. Propiedades ópticas

En la **fig.4.54** se muestran los espectros de absorción (modalidad reflectancia difusa) de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ 25-75 tratados térmicamente. De manera similar a la fase CFO, las nanopartículas híbridas exhiben un amplio rango de absorción óptica a lo largo de la región de estudio (200-1000 nm), pero con una menor intensidad de absorción en la región de la luz visible y el infrarrojo, tras la incorporación de las nanopartículas de TiO₂. De cualquier manera, existe un incremento en la absorción óptica (hacia longitudes de onda mayores) si se toma como referencia el nanomaterial simple de óxido de titanio. Esta mejora en las propiedades ópticas puede atribuirse al acoplamiento en la estructura electrónica de las fases simples, debido a una sustitución parcial de los iones Fe³⁺ y/o Co²⁺ por los iones Ti⁴⁺, en la frontera entre las fases de CFO y TiO₂. Dicha modificación actúa como un nuevo nivel electrónico que permite la respuesta óptica de los híbridos a longitudes de onda de menor energía (ej. luz visible) [94, 101, 161].

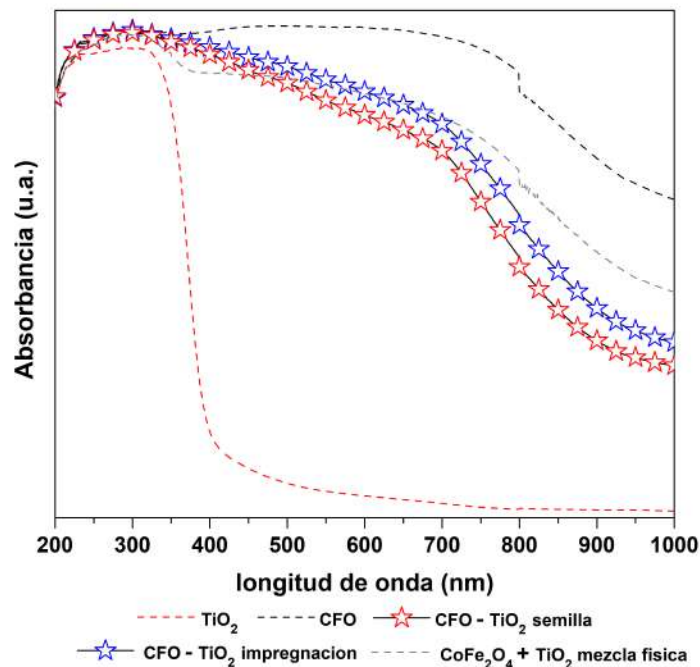


Figura 4.54: Espectros de absorción UV-Vis-NIR, modalidad de reflectancia difusa, de las nanopartículas híbridas CFO-TiO₂ 25-75 sintetizadas por las estrategias *impregnación* y *semilla*, además de la mezcla física CoFe₂O₄+TiO₂.

El acoplamiento entre las fases CFO y TiO₂ resulta aún más evidente cuando se contrastan los espectros de los híbridos con el de la mezcla física de nanopartículas

Capítulo 4. Resultados

$\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$. Como se puede observar, el espectro de la mezcla física presenta un decremento escalonado en la absorbancia por debajo de los 400 nm, que pertenece al borde de absorción óptica de la fase pura del TiO_2 , a diferencia de los espectros de las nanopartículas híbridas, donde la absorción decrece gradualmente. La respuesta óptica de los híbridos como una sola fase es un indicativo de la fuerte interacción entre los dos componentes inorgánicos. Además, comparando los espectros de absorción de los híbridos, es posible apreciar que aunque estos se solapan en la región de 200 a 350 nm, sus bordes de absorción e intensidades se encuentran desfasadas fuera de esta zona; estas peculiaridades son consecuencia del acomodo entre las nanopartículas de CFO y TiO_2 ; entre más recubierta se encuentra la fase CFO por las nanopartículas de TiO_2 (como en el híbrido sintetizado por la estrategia *semilla*), el borde de absorción se desplaza a longitudes de onda corta (hacia la región del TiO_2), tal como lo sugieren los espectros obtenidos.

Por último, se presentan las fotografías de los polvos sólidos obtenidos de las estrategias *semilla* e *impregnación* tratados térmicamente. Sus coloraciones son muy similares, y concuerdan con las longitudes de onda de absorción óptica estimadas.

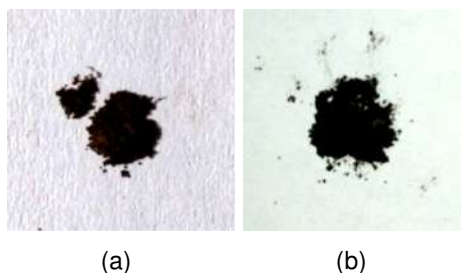


Figura 4.55: Fotografías de los nanomateriales híbridos CFO- TiO_2 sintetizados y tratados térmicamente: (a) *semilla* e (b) *impregnación*.

Capítulo 4. Resultados

4.2.6. Propiedades magnéticas

La **fig. 4.56** presenta las curvas M-H (300 K) correspondientes a las nanopartículas híbridas CFO-TiO₂ 25-75 sintetizadas por la estrategia *impregnación* y *semilla*, después del tratamiento térmico. A diferencia del nanomaterial simple CFO, las curvas de los nanomateriales híbridos presentan un perfil con forma de “S” con histéresis mucho más estrechas (**fig. 4.56b**), así como magnetizaciones de saturación (M_s) y magnetizaciones remanentes (M_r) más bajas; los parámetros estimados a partir de las curvas M-H se resumen en la **tabla 4.9**. El decremento en las propiedades magnéticas resulta común para nanomateriales conformados por dos fases, donde solo una de ellas aporta un comportamiento magnético significativo [94, 101, 106, 161].

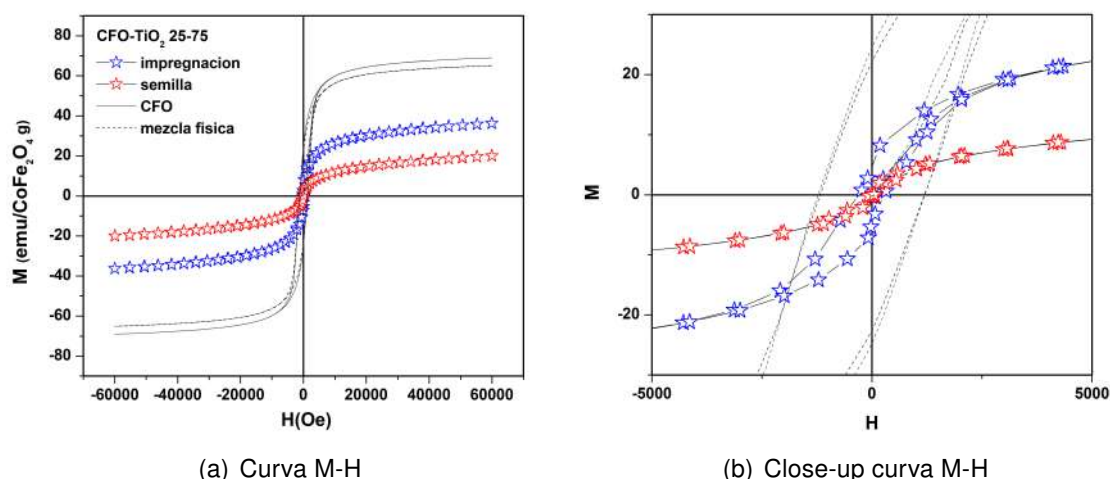


Figura 4.56: Curvas M-H (300 K) de las nanopartículas híbridas CFO-TiO₂ sintetizadas por las estrategias *impregnación* y *semilla*, después del tratamiento térmico. Se anexa curva M-H de la mezcla física CoFe₂O₄+TiO₂.

Tabla 4.9: Propiedades magnéticas (300 K) de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ sintetizados por las estrategias *impregnación* y *semilla*.

Muestra	M_s (emu/gCFO)	M_r (emu/gCFO)	H_c (Oe)
Impregnación	18	5.82	289
Semilla	10	0.44	47.51
Mezcla física	34	14	1228

La fase no magnética (en este caso el TiO₂) rompe con el orden a largo alcance de los dominios magnéticos de las nanopartículas CFO (al aplicarse un campo magnético externo “H”), actuando como una capa muerta (“dead layer”) entre las partículas de ferrita de cobalto [162, 163]. Este hecho resulta más evidente mediante el estudio de la

Capítulo 4. Resultados

curva M-H de la mezcla física de nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$. Como se observa, esta curva casi se sobrelapa con la correspondiente al material simple CFO, lo cual sugiere una muy pobre interacción entre las fases CFO y TiO_2 , pues la respuesta magnética asociada a la ferrita de cobalto no se ven tan perturbada por la presencia del óxido de titanio, en contraste con las curvas de los nanomateriales híbridos. En este sentido, es coherente considerar que entre más segregadas estén una fase de la otra, las propiedades magnéticas se mantendrán más cercanas a la de la fase magnética pura. En este sentido, los nanomateriales híbridos exhiben un comportamiento magnético que permite suponer un eficaz recubrimiento de las nanopartículas de CFO, en especial el nanomaterial sintetizado por la estrategia *semilla*, que presenta las propiedades magnéticas más débiles. En este caso el recubrimiento de nanopartículas de TiO_2 aísla las nanopartículas de CFO a tal grado que impide la interacción entre partículas CoFe_2O_4 adyacentes, lo que permite que la respuesta magnética de cada una sea independiente de la respuesta del resto [12]. El comportamiento de este material se asemeja al de los materiales superparamagnéticos, pues posee una magnetización remanente muy cercana a 0 y una coercitividad baja, que indican una estructura tipo monodominio. A pesar de que los nanomateriales híbridos CFO- TiO_2 presentan una respuesta magnética más débil que la fase pura CFO, sus propiedades siguen siendo útiles para su recuperación mediante un campo magnético externo (ej. **fig. 4.57**). Además al poseer magnetizaciones de remanencia más bajas, su re-dispersión resultaría incluso más fácil.



Figura 4.57: Fotografía que demuestra la magnetización del nanomaterial híbrido CFO- TiO_2 sintetizado por la estrategia semilla, tratado térmicamente.

Capítulo 4. Resultados

4.2.7. Propiedades texturales

En la **fig. 4.58** se presentan las isothermas adsorción/desorción de N_2 (77 K) de los dos nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ 25-75: *impregnación* y *semilla*. Tomando como referencia el perfil de las isothermas tipo IV, se les puede clasificar como materiales mesoporosos, pues presentan ciclos de histéresis a presiones relativas en el rango de 0.6 a 1. Además es evidente que el volumen de N_2 sorbido, por parte de los híbridos (CFO-TiO₂ *impregnación*: 313 cc/g y CFO-TiO₂ *semilla*: 319 cc/g), es casi tres veces mayor que el del nanomaterial simple CFO (128 cc/g) y ligeramente mayor (20 %) que el del TiO₂ (260 cc/g) sintetizado por microemulsión.

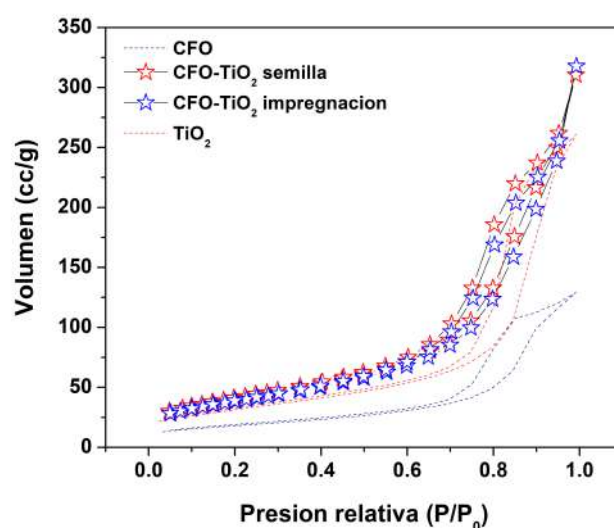


Figura 4.58: Isothermas adsorción/desorción de N_2 (77 K) de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ sintetizados por las estrategias *impregnación* y *semilla*, después del tratamiento térmico.

Los valores de área superficial específica de los híbridos (estimados por BET) son de 139 y 147 m²/g, para los sólidos sintetizados por las estrategias de *impregnación* y *semilla*, respectivamente. Es posible considerar que las áreas superficiales obtenidas son resultado de la contribución del área superficial de cada fase, además del efecto de la configuración o morfología del nanomaterial híbrido debido a la estrategia de síntesis. Por otra parte, el tamaño y volumen de poro (estimados por BJH) son de 9.5 nm y 0.48 cc/g, para el material sintetizado por la estrategia *semilla*, y de 9.5 nm y 0.49 cc/g para el material sintetizado por la estrategia *impregnación*. Con base a los resultados obtenidos, es evidente la mejora en las propiedades texturales de los nanomateriales

Capítulo 4. Resultados

híbridos respecto a los nanomateriales simples. Las leves diferencias en las propiedades texturales de los materiales híbridos pueden relacionarse con la configuración de los nanomateriales a causa de las estrategias de síntesis, es decir, con el arreglo de las nanopartículas de óxido de titanio en la fase soporte de ferrita de cobalto. De cualquier manera, las áreas superficiales estimadas para los híbridos sintetizados, son mayores que las reportadas para composiciones $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ similares sintetizadas por métodos como el del precursor polimérico ($75.29 \text{ m}^2/\text{g}$) [100].

Capítulo 4. Resultados

4.2.8. Composición química superficial

La **fig. 4.59** presenta los espectros XPS de alta resolución (Fe, Co, Ti y O) correspondientes a los nanomateriales híbridos sintetizados por las estrategias *impregnación* y *semilla*, después del tratamiento térmico. En la primera fila de la figura se presentan los espectros de la región del hierro. Como se puede observar, ambos exhiben las contribuciones asociadas al Fe con un estado de oxidación 3+, en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura CoFe_2O_4 . En la muestra sintetizada por la estrategia *impregnación*, la energía de enlace en 709.6 eV se origina por los iones Fe^{3+} en los sitios octaédricos ($\text{Fe}^{3+}_{\text{OCT}}$), mientras que la energía de enlace en 710.99 eV debe su origen a los iones Fe^{3+} que ocupan los sitios tetraédricos ($\text{Fe}^{3+}_{\text{T}}$). Paralelamente, en la muestra de la estrategia *semilla*, las señales en 710.40 eV y 712.63 eV, se deben al Fe 3+ situado en los sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente. En la segunda fila de la figura, se muestran los espectros para la región del cobalto. El pico principal, nivel de energía $\text{Co } 2p^{3/2}$, se descompone en dos señales asociadas al cobalto con un estado de oxidación 2+, que ocupa sitios tetraédricos ($\text{Co}^{2+}_{\text{T}}$) y octaédricos ($\text{Co}^{2+}_{\text{OCT}}$). Para la muestra de la estrategia *impregnación*, las energía de enlace en 779.07 eV corresponde a la especie $\text{Co}^{2+}_{\text{OCT}}$, y la de 780.90 eV a la especie $\text{Co}^{2+}_{\text{T}}$. En la muestra de la estrategia *semilla*, los iones de cobalto en sitios octaédricos presentan una energía de enlace de 781.32 eV, y los que ocupan los sitios tetraédricos una energía de enlace de 784.85 eV. Por último, las regiones correspondientes al titanio y oxígeno, se presentan en la tercera y cuarta fila de la figura. Para el titanio, el nivel de energía $\text{Ti } 2p^{3/2}$ se localiza en 457.598 eV, para la muestra de la estrategia *impregnación*, y en 458.18 eV, para la muestra de la estrategia *semilla*. En el primer caso, no existe alguna contribución al pico principal, por lo que se asume que no hay otras especies químicas adsorbidas o fases adicionales al titanio en su estado de oxidación 4+ en la estructura TiO_2 ; para el segundo, la señal se compone de dos picos, donde el menos intenso (*) es asociado al enlace Ti-O-Fe, dada la posible sustitución de los iones de hierro por los de titanio, en la frontera entre las fases CoFe_2O_4 y TiO_2 . En los mismos espectros, se aprecia también la señal del nivel $\text{Ti } 2p^{1/2}$, a una distancia de 5.86 eV (*impregnación*) y 5.73 eV (*semilla*) de la señal $\text{Ti } 2p^{3/2}$; esta magnitud coincide aproximadamente con lo reportado para el óxido de titanio en su fase cristalina anatasa. En cuanto al oxígeno, el espectro presenta el nivel de energía O 1s, que puede ser

Capítulo 4. Resultados

deconvolucionado en tres picos. El pico principal, en 529.86 eV (*impregnación*) y 529.89 eV (*semilla*), se atribuye al oxígeno en la red cristalina de la espinela (M-O-M). Las contribuciones remanentes se asignan a las especies quimisorbidas, el carbón (O-C) e hidrógeno (O-H).

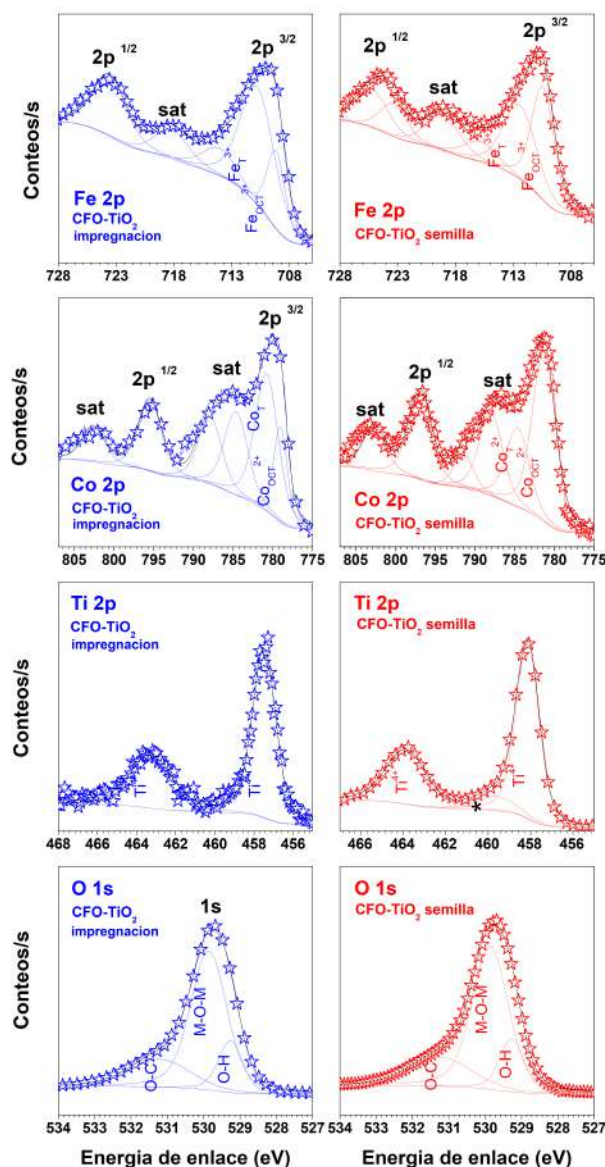


Figura 4.59: Espectros XPS (especies Fe, Co, Ti, y O) de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ sintetizados por las estrategias de *impregnación* y *semilla*, tratadas térmicamente.

De acuerdo a algunos estudios, la arquitectura de heteroestructuras híbridas (ej. nanopartículas core-shell o núcleo-coraza) puede ser indirectamente evidenciada, a través de las señales de XPS [90, 164]. Para ello, se toma en cuenta la intensidad de las señales asociadas a las especies químicas que componen la nanoheteroestructura. Por ejemplo, si se asume una estructura core-shell, la intensidad del núcleo podría estar

Capítulo 4. Resultados

parcial o totalmente apantallada por la coraza (dependiendo su grosor), por lo cual la diferencia en la intensidad de estas señales sería relativamente grande. En este sentido, en la **fig. 4.60** se muestra un gráfico comparativo de la intensidad de la señales del nivel Fe $2p^{3/2}$ contra el nivel Ti $2p^{3/2}$, en las nanopartículas híbridas sintetizadas. Por un lado, en la muestra sintetizada por la estrategia *impregnación*, la intensidad del hierro es más alta que la que se detecta para el titanio; en contraste la señal de Ti en la muestra *semilla* es mucho más intensa que la del hierro. Por lo tanto, es coherente asumir que en el nanomaterial híbrido sintetizado por la estrategia semilla, las nanopartículas sintetizadas presentan un recubrimiento más grueso sobre la superficie de la ferrita de cobalto (o se encuentra modificado de manera más homogénea) en comparación con el híbrido sintetizado por la estrategia de *impregnación*.

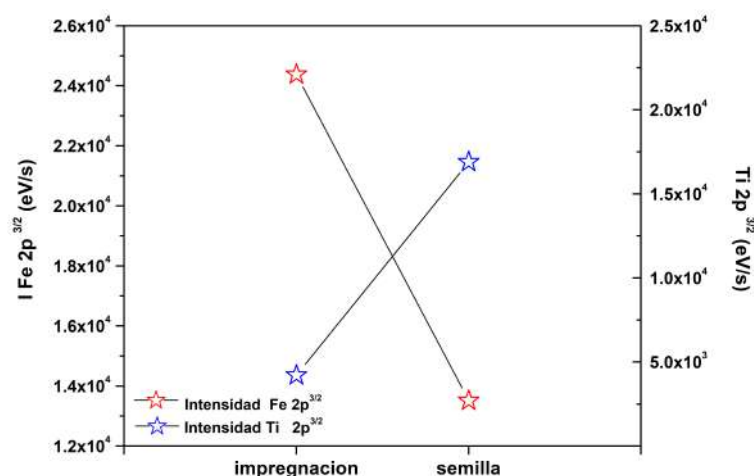


Figura 4.60: Gráfico comparativo: intensidad de la señales Fe $2p^{3/2}$ vs Ti $2p^{3/2}$, en los nanomateriales híbridos sintetizados por la estrategia *impregnación* (I) y *semilla* (S) tratados térmicamente.

Capítulo 4. Resultados

4.2.9. Evaluación fotocatalítica: producción de H_2 por water-splitting

En la **fig. 4.61**, se presentan los perfiles de evolución de hidrógeno correspondientes a la evaluación fotocatalítica del nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 25-75, sintetizado por la estrategia *impregnación* y *semilla*. Como se observa, el nanomaterial de la estrategia *impregnación* presenta una mayor evolución de H₂ a partir de la sexta hora de iluminación. Al transcurrir las 8 horas del experimento, la diferencia en la evolución de hidrógeno es un poco más marcada, obteniendo un total de 44 y 30 $\mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$ para los nanomateriales de las estrategias *impregnación* y *semilla*, respectivamente. Tras 24 horas de reacción, se mantiene esta tendencia, produciendo una mayor cantidad (91 $\mu\text{molH}_2\text{g}^{-1}$) con el nanomaterial de la estrategia *impregnación*. Aun así, la cantidad de hidrógeno para ambos casos es menor a la generada por los nanomateriales simples.

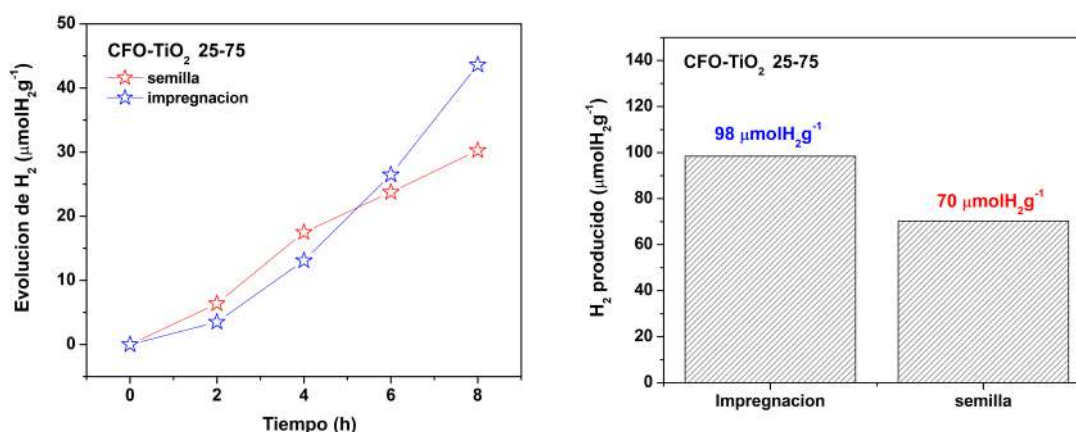


Figura 4.61: Evaluación fotocatalítica del nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 25-75 sintetizado por las estrategias de *impregnación* y *semilla*: perfil de evolución de H₂ en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.

La baja respuesta de los nanomateriales híbridos, considerando los valores obtenidos para los nanomateriales simples (CFO y TiO₂) puede ser explicada en términos de transferencia de carga, dada la heterounión CFO-TiO₂ (**fig. 4.62**). Cuando estos dos semiconductores se acoplan, los electrones fotogenerados (e⁻) se mueven del TiO₂ (que posee una BC mayor) al CFO (que posee una BC menor); a la par, los huecos (h⁺) pasan del TiO₂ (que posee una BV mayor) al CFO (que posee una BV menor). Dado que las cargas se acumulan en el semiconductor CFO, no se promueve una mejora en la separación del par e⁻-h⁺ (respecto a las fases puras), y por ende no se retrasa su recombinación, ni se acelera la eficiencia de oxidación de los huecos, ni la reducción de los electrones. Por otra parte, la diferencia en las

Capítulo 4. Resultados

cantidades producidas entre los híbridos puede ser adjudicada al acomodo entre las fases inorgánicas (**fig. 4.62**), que para el caso del nanomaterial CFO-TiO₂ sintetizado por la estrategia *impregnación*, los electrones y huecos tienen un camino más libre hacia la superficie (por su decorado parcial), para así reaccionar con las moléculas de H₂O y MeOH, a comparación del nanomaterial híbrido sintetizado por la estrategia *semilla* que se encuentra cubierto por la fase de óxido de titanio. Aunque las cargas se acumulan principalmente en la ferrita de cobalto, el TiO₂ podría también intervenir directamente en las reacciones redox involucradas.

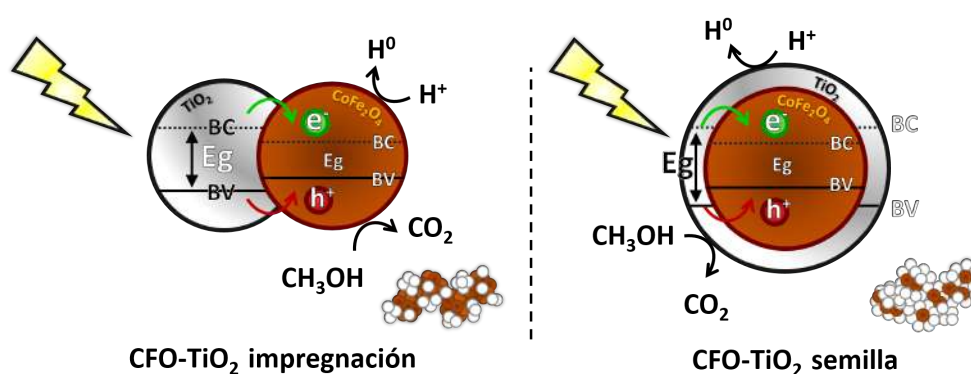


Figura 4.62: Mecanismo de transferencia de cargas (e^- - h^+) en la heterounión CFO-TiO₂: nanomateriales híbridos sintetizados por la estrategia *impregnación* y *semilla*.

Capítulo 4. Resultados

4.3. *Nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95*

Considerando los resultados obtenidos, y con la meta de fabricar materiales de dos componentes con una mejor respuesta fotocatalítica para la producción de hidrógeno, se decidió disminuir el porcentaje molar de las ferritas en las composiciones CFO-TiO₂ 25-75 a 05-95. Para ello, se eligió sintetizar los nanomateriales híbridos mediante una de las estrategias de síntesis: *impregnación*. Con el argumento de que mediante esta ruta es posible obtener heteroestructuras en las que los portadores de carga fluyan más libremente, sin comprometer otras propiedades de interés (ej. propiedades magnéticas), además concede la ventaja de que requiere un menor tiempo de preparación.

4.3.1. *Difracción de rayos X (XRD)*

En la fig. 4.63 se presentan los difractogramas de rayos X de los híbridos MFe₂O₄-TiO₂ (MFO-TiO₂) 05-95 después del tratamiento térmico. La nomenclatura empleada para su identificación es la siguiente: CFO-TiO₂, NFO-TiO₂ y ZFO-TiO₂, para los híbridos con las ferritas de cobalto, níquel y zinc, respectivamente. Como se observa, las tres composiciones exhiben los planos (101), (044), (200), (105), (211) y (204), que coinciden en intensidad relativa y posición (en 2θ) con los de la fase cristalina anatasa (#) y son además los más intensos, de acuerdo a la ficha de referencia TiO₂ JCPDS 04-002-8296. Debido a la robustez de las señales, se considera que algunas de estas se encuentran compuestas por más de un plano cristalino, como en el nanomaterial simple TiO₂. Dado el gran contenido de óxido de titanio (~86 % en peso) respecto a las ferritas (~14 % en peso), así como al arreglo de una fase cristalina sobre otra, no es posible identificar las señales asociadas a las fases cristalinas CFO, NFO y ZFO. Un efecto similar fue obtenido en los materiales sintetizados durante la primera etapa de este trabajo, con la composición CFO-TiO₂ 10-90 en la que solo se identificó la fase espinela de la ferrita de cobalto aun después del tratamiento térmico.

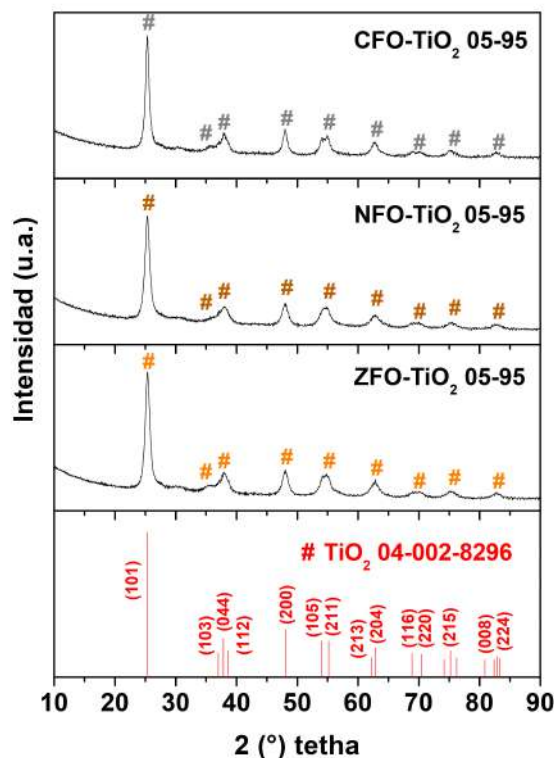


Figura 4.63: Patrones XRD de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 sintetizados por la estrategia *impregnación*, después del tratamiento térmico.

Para la muestra CFO-TiO₂, el tamaño estimado de cristalita (d_{DRX}) fue de 11 nm, mientras que para las muestras NFO-TiO₂ y ZFO-TiO₂, los tamaños fueron de 9 nm, para ambos casos. Considerando la pequeña diferencia en este parámetro estructural, se sugiere que el óxido de titanio cristaliza de manera muy similar en los tres casos, independientemente de la fase (CFO, NFO o ZFO) con la que se acopla. Este hecho resulta congruente pues la fase precursora del TiO₂ (amorfa) se forma previo a su incorporación con la fase MFO (estrategia *impregnación*). Por otro lado, cabe mencionar que los patrones de difracción de los materiales obtenidos directamente de la síntesis no presentaron señales cristalinas significativas, similar a los resultados previos.

Capítulo 4. Resultados

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la **fig. 4.64** se presentan las micrografías electrónicas de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 tratados térmicamente. En las imágenes se observan regiones con aglomerados del orden de micras, conformados por nanopartículas con tamaños menores a los 20 nm.

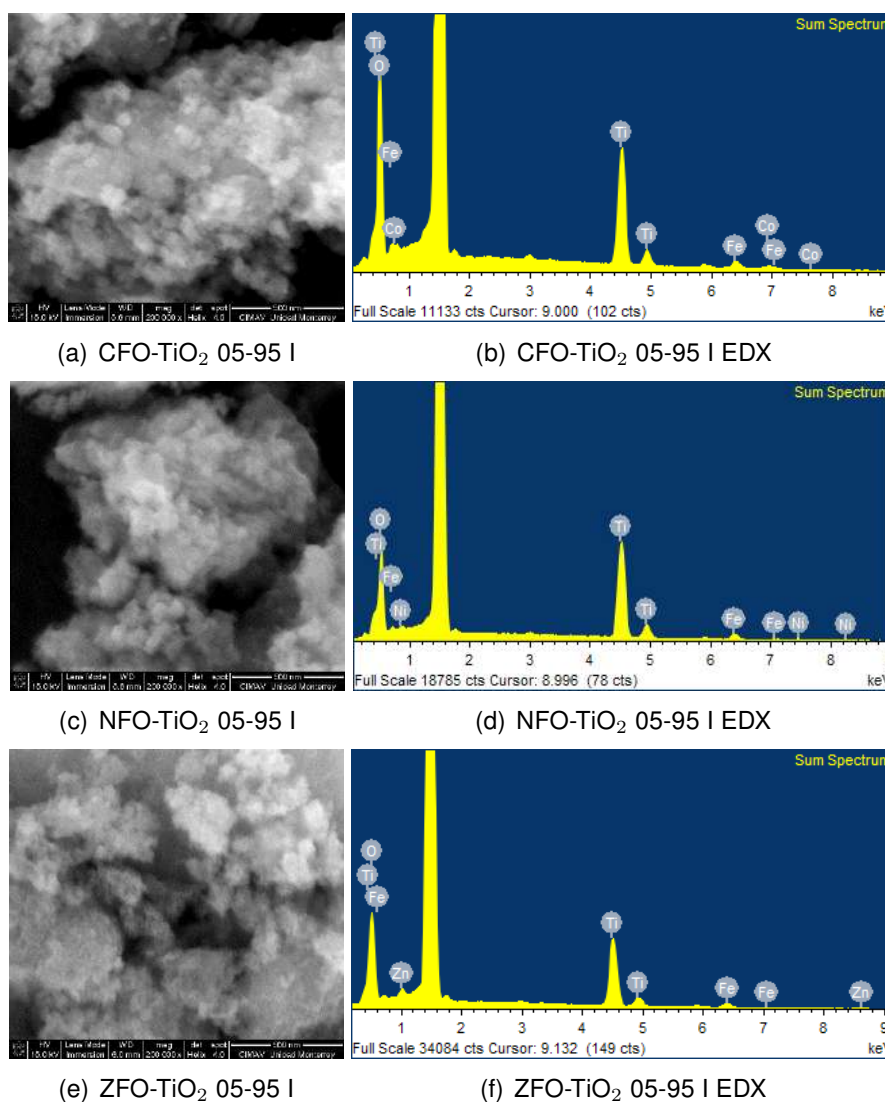


Figura 4.64: Micrografías electrónicas de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 obtenidos por las estrategia de síntesis *impregnación* (I), después del tratamiento térmico.

De igual manera que los híbridos CFO-TiO₂ 25-75 resulta complicado resolver en su totalidad las nanopartículas que los componen; su aspecto general es parecido en los tres casos, pues una gran fracción del nanomaterial corresponde a las nanopartículas de óxido de titanio (que presentan las mismas características morfológicas), dadas las condiciones de síntesis. Por su parte, en los espectros EDX (**fig. 4.64**) se logran

Capítulo 4. Resultados

vislumbrar las señales de los elementos (Fe, M:Co, Ni y Zn) que integran las ferritas en los híbridos MFO-TiO₂ 05-95, y cuya presencia no fue posible detectar por XRD. Aun así, estos nanomateriales presentan variaciones considerables respecto a la composiciones nominales, de acuerdo a los valores experimentales estimados por el análisis semicuantitativo (**tabla 4.10**). Estas variaciones (además de la naturaleza semicuantitativo del análisis) podrían adjudicarse al bajo contenido de las fases MFO en los nanomateriales híbridos 05-95, lo que ocasiona que existan regiones menos ricas en hierro, cobalto, níquel y zinc (según sea el caso). Esto último, resulta evidente en los mapeos elementales de los nanomateriales híbridos (**fig. 4.65**). Como se observa, hay zonas en las que destaca con mayor intensidad la señal del titanio (coloreada de rojo) a comparación del hierro (coloreado en verde) y el metal de transición de la ferrita espinela (coloreado en blanco).

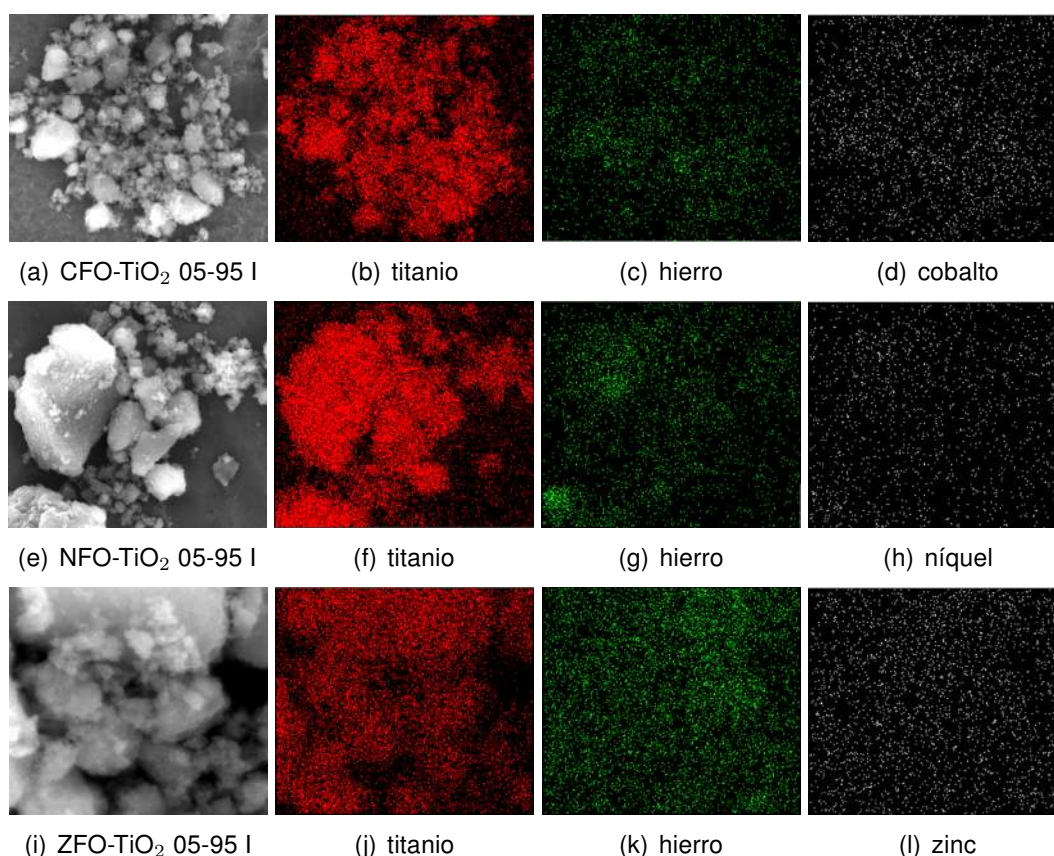


Figura 4.65: Mapeo elemental de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 obtenidos por la estrategia de síntesis *impregnación* (I), después del tratamiento térmico.

Capítulo 4. Resultados

Tabla 4.10: Valores nominales (n: en peso, rmn: en relación molar) y experimentales (e: en peso, rme: en relación molar) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 (I), estimados por análisis semicuantitativo EDX.

	M_n	Fe_n	Ti_n	M_e	Fe_e	Ti_e
CFO-TiO₂	3.360	6.37	51.92	2.31	4.54	30.88
NFO-TiO₂	3.711	6.34	51.73	1.45	5.38	32.27
ZFO-TiO₂	3.349	6.37	51.93	4.06	4.57	39.55
	M_{rmn}	Fe_{rmn}	Ti_{rmn}	M_{rme}	Fe_{rme}	Ti_{rme}
CFO-TiO₂	1	2	19	0.68	1.42	11.30
NFO-TiO₂	1	2	19	0.43	1.44	14.47
ZFO-TiO₂	1	2	19	1.09	1.44	11.85

4.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) modalidad STEM

En la **fig. 4.66** se muestran las micrografías electrónicas HRTEM-STEM de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 tratados térmicamente. Similar a los híbridos CFO-TiO₂ 25-75, las composiciones MFO-TiO₂ 05-95 exhiben nanopartículas semiglobulares (<20 nm) cuyos bordes se logran percibir mediante el contraste entre las imágenes en campo claro y oscuro. La similitud entre su morfología se debe a que la fase más expuesta corresponde al nanomaterial óxido de titanio. A mayores magnificaciones se aprecian regiones cristalinas que pueden ser asignadas a la fase cristalina anatasa (TiO₂ JCPDS 04-002-8296), debido a la presencia del plano cristalino (101) ~ 3.5 Å, en las imágenes de los nanomateriales híbridos NFO-TiO₂ (**fig. 4.66f**) y ZFO-TiO₂ (**fig. 4.66i**); así como el plano (022) ~ 2.9 Å, en el caso de la fase CoFe₂O₄ (JCPDS 04-006-4150) en la imagen del nanomaterial CFO-TiO₂ (**fig. 4.66c**). Para este conjunto de micrografías no fue posible identificar los planos cristalinos de ambas fases en una región, pues conforme se incrementa el porcentaje de óxido de titanio, la fase MFO se encuentra más dispersa, por lo que evidenciar su co-existencia por HRTEM-STEM resulta complicada. A pesar de esto, la presencia de los dos óxidos inorgánicos queda en manifiesto por otras técnicas de caracterización, así como en el cambio en la apariencia visual de los sólidos obtenidos.

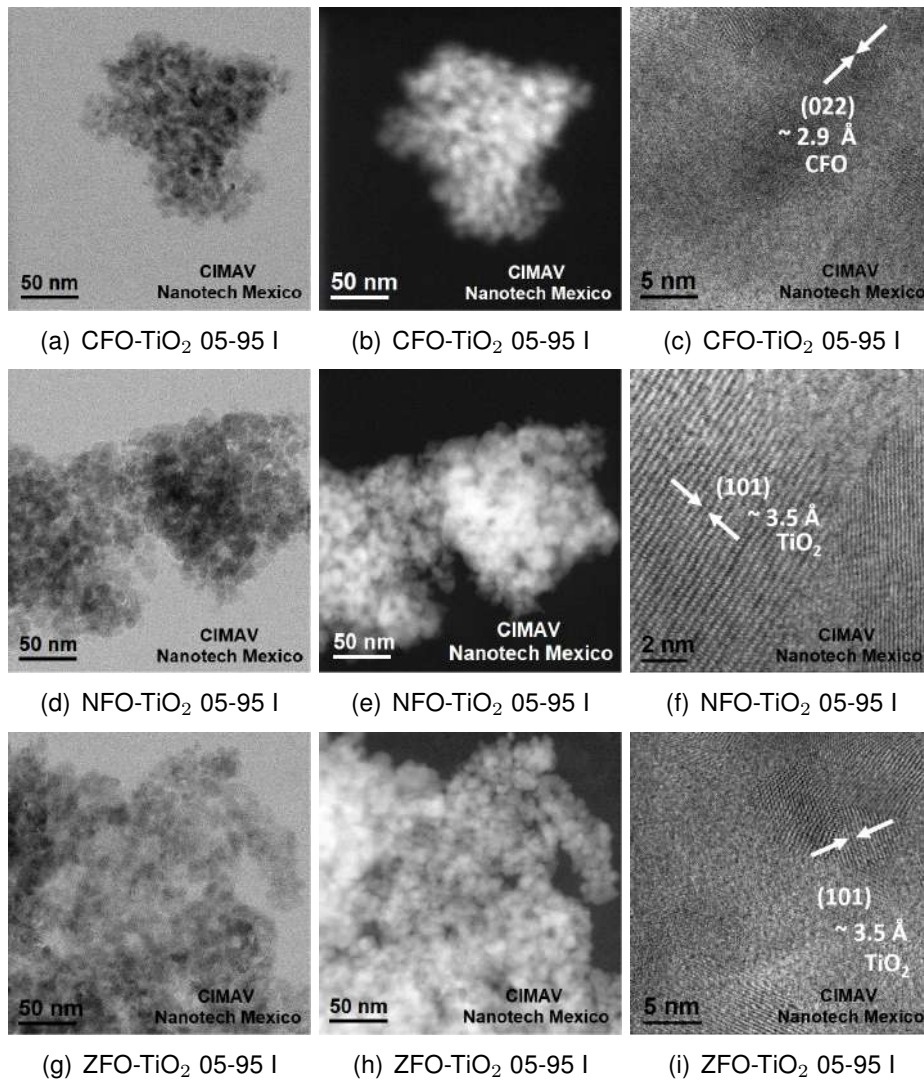


Figura 4.66: Micrografías electrónicas de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 obtenido por las estrategia de síntesis *impregnación* (I), después del tratamiento térmico.

Capítulo 4. Resultados

4.3.4. Propiedades texturales

En la **fig. 4.67** se muestran las isothermas adsorción/desorción de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 tratados térmicamente. Los perfiles de sorción presentados por estos materiales se asemejan a los de los nanomateriales simples e híbridos presentados con anterioridad. A consecuencia de las cavidades conformadas entre los cúmulos de nanopartículas MFO-TiO₂ 05-95, estos nanomateriales híbridos exhiben histéresis (P/P_0 : 0.6-1) típicas de isothermas tipo IV, por lo que pueden ser considerados también como materiales mesoporosos.

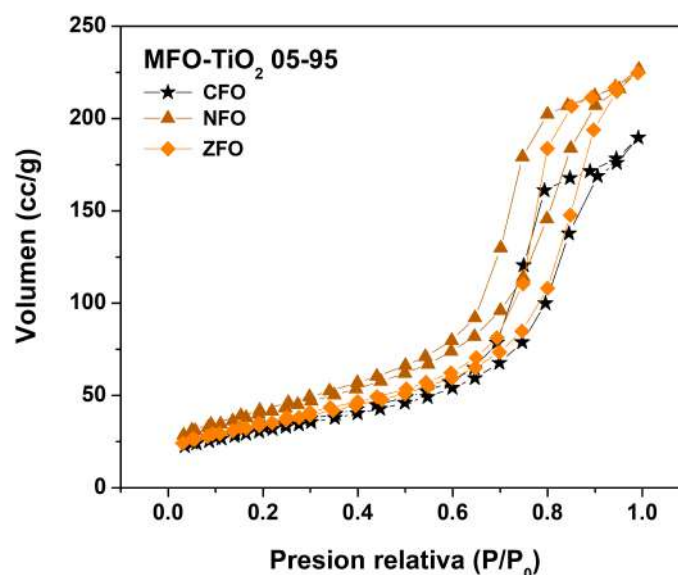


Figura 4.67: Isothermas adsorción/desorción de N₂ (77 K) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95, después del tratamiento térmico.

De entre los tres nanomateriales híbridos, los conformados por las ferritas de zinc (ZFO) y níquel (NFO) presentan una mayor sorción de nitrógeno, a comparación del que se compone por la ferrita de cobalto (CFO); además es evidente un desplazamiento en los perfiles de sorción hacia presiones relativas más altas, con la siguiente tendencia NFO-TiO₂ >ZFO-TiO₂ >CFO-TiO₂. Este comportamiento se observa por igual en los nanomateriales simples de las ferritas espinela, y de manera similar puede ser asociado principalmente a la geometría y distribución de poros. Bajo este contexto, los nanomateriales híbridos ZFO-TiO₂ y NFO-TiO₂ poseen un mayor número de poros o cavidades (pues adsorbe/desorbe más N₂) y geometrías semiesféricas más homogéneas (pues presentan perfiles más simétricos), que el nanomaterial híbrido

Capítulo 4. Resultados

CFO-TiO₂. Es importante mencionar, que existe también un incremento en el volumen sorbido de nitrógeno respecto a las ferritas espinela simples, tal como se observó para el nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 25-75, debido a la incorporación del nanomaterial óxido de titanio, que presenta buenas propiedades texturales por sí solo. Esta mejora en las propiedades texturales, se ve reflejada en los valores del área superficial específica estimada por BET, tomando como referencia las fases MFe₂O₄, y el volumen de y tamaño de poros, estimado por BJH (**tabla 4.11**).

Tabla 4.11: Propiedades texturales de los nanomateriales híbridos CFO-TiO₂ 05-95.

Nanomaterial híbrido	SSA (m ² /g)	P _d (nm)	P _v (cc/g)
CFO-TiO ₂	110	7.6	0.30
NFO-TiO ₂	146	7.7	0.36
ZFO-TiO ₂	123	9.5	0.35

Capítulo 4. Resultados

4.3.5. *Propiedades ópticas*

En la **fig. 4.68** se muestran los espectros de absorción (modalidad reflectancia difusa) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 tratados térmicamente. En el gráfico se puede observar que los espectros de estos nanomateriales híbridos son más estrechos que el correspondiente al nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 25-75, lo cual implica una menor absorción en la región visible del espectro electromagnético. Esto debido a un mayor contenido de óxido de titanio (en los nanomateriales híbridos), el cual absorbe en mayor proporción en la región UV.

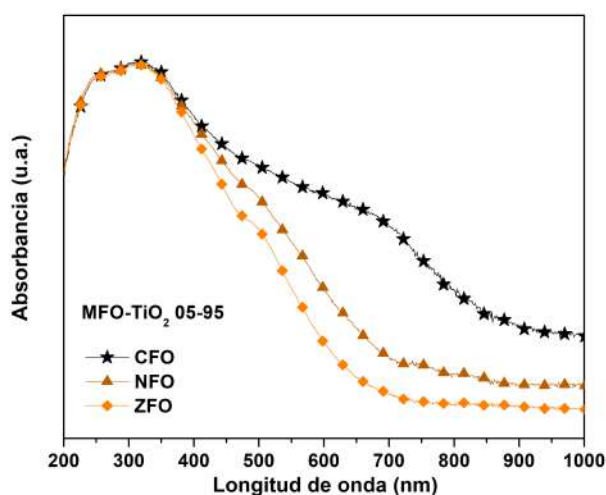


Figura 4.68: Espectros de absorción UV-Vis (reflectancia difusa) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95.

Aun así, las tres composiciones absorben en una gran porción del espectro visible, pero en distintas proporciones y con distinta intensidad. El nanomaterial CFO-TiO₂ destaca por poseer el mayor rango de absorción en la región visible (CFO-TiO₂ >NFO-TiO₂ >ZFO-TiO₂). En cuanto a la región UV, los tres nanomateriales híbridos poseen una absorción muy parecida, tal como lo sugiere el solapamiento de los espectros por debajo de 400 nm. Un comportamiento similar es exhibido por los nanomateriales simples MFO, que son en medida responsables de las propiedades ópticas de los nanomateriales híbridos, aunado al acoplamiento con la fase anatasa del óxido de titanio. La absorción óptica de los nanomateriales híbridos, concuerda con las coloraciones que los sólidos correspondientes poseen (**fig. 4.69.**)



Figura 4.69: Fotografías de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 sintetizados y tratados térmicamente: (a) CFO-TiO₂, (b) NFO-TiO₂ y (c) ZFO-TiO₂.

Por otro lado, siguiendo el modelo aplicado en los nanomateriales simples (Tauc), se estimó el E_g de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 (**fig. 4.70**), que para los tres casos se encuentran por debajo de los 3.2 eV de la fase pura de titanio, y por encima de los valores de bandgap de las ferritas correspondientes, CFO (1.39 eV), NFO (1.79 eV) y ZFO (1.90 eV). Con los valores estimados, se conoce la mínima energía requerida para promover sus electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

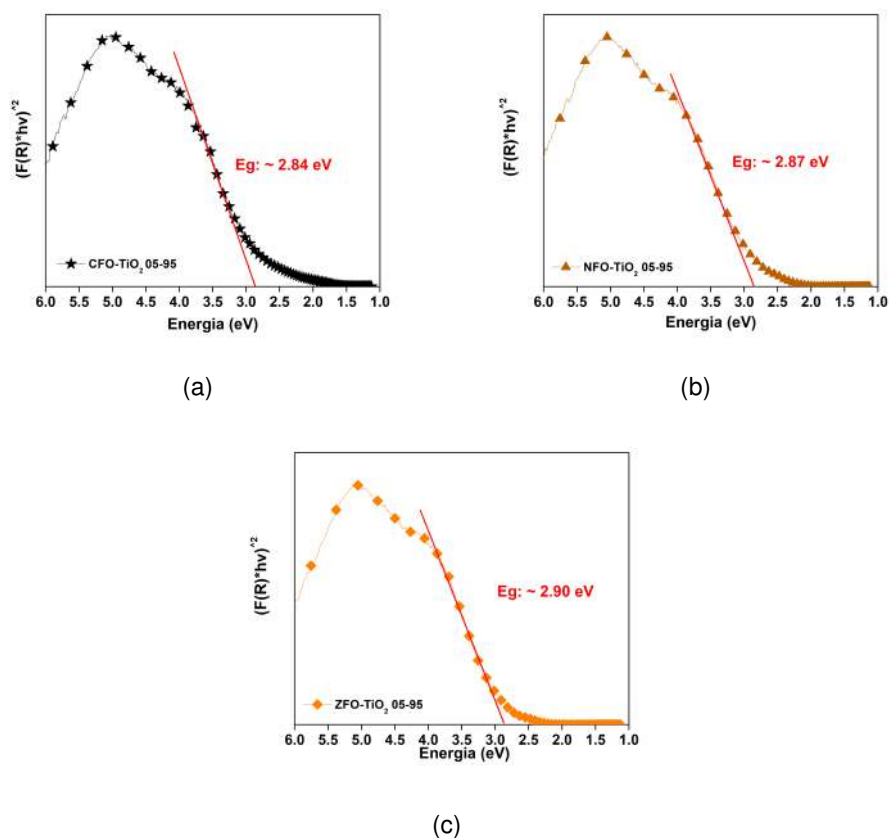


Figura 4.70: Gráficos Tauc para la obtención de los valores de bandgap (E_g) nanomateriales híbridos (a) CFO-TiO₂ 05-95, (b) NFO-TiO₂ y (c) ZFO-TiO₂, sintetizados por la estrategia impregnación (I).

Capítulo 4. Resultados

4.3.6. Propiedades magnéticas

La **fig. 4.71** presenta las curvas M-H (300 K) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95. Para las tres composiciones, se observa un comportamiento magnético diferente. Primero, para el nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ se puede observar la típica curva con forma de “S” de materiales ferrimagnéticos, gracias a las propiedades magnéticas conferidas por la ferrita de cobalto, que son las menos suaves de entre las tres composiciones sintetizadas. Segundo, para el nanomaterial híbrido NFO-TiO₂, se observa una curva definida por valores de magnetización mucho más bajos, que en conjunto trazan un perfil que tiende levemente a la forma de “S”. Tercero, el nanomaterial híbrido ZFO-TiO₂ exhibe una curva con tendencia lineal, como el del nanomaterial ZFO, por lo que puede considerarse como un material paramagnético.

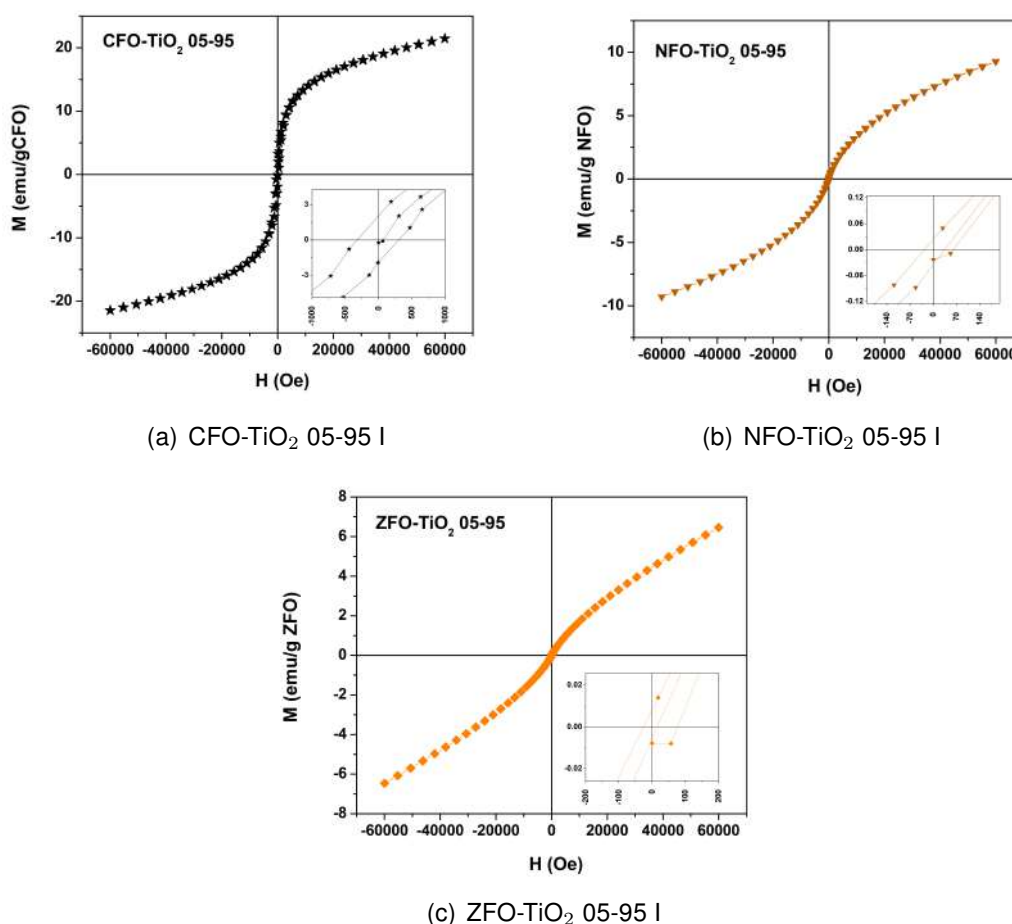


Figura 4.71: Curvas M-H (300 K) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95.

De las curvas adquiridas, se determinó los valores de magnetización de saturación (M_s), magnetización de remanencia (M_r) y coercitividad (H_c), los resultados se

Capítulo 4. Resultados

anexan en la **tabla 4.12**. De los datos obtenidos resulta evidente la disminución en las propiedades magnéticas respecto a las ferritas espinela simples, debido a la incorporación de óxido de titanio, que como se discutió previamente rompen con el orden a largo alcance de las partículas magnéticas.

Tabla 4.12: Propiedades magnéticas (300 K) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95. Los valores de M_s y M_r se reportan en emu/gMFO, y la coercitividad en Oe.

Nanomaterial híbrido	M _s	M _r	H _c
CFO-TiO₂	2.9	0.026	315
NFO-TiO₂	1.2	0.0033	30
ZFO-TiO₂	0.85	0.0012	20.15

Aun considerando los valores bajos de magnetización, (macroscópicamente) los nanomateriales CFO-TiO₂ y NFO-TiO₂ conservan las propiedades necesarias para ser re-colectadas por medio del campo magnético de un imán de neodimio, por lo que su uso potencial como fotocatalizador de fácil recuperación sigue siendo factible (**fig. 4.72**).

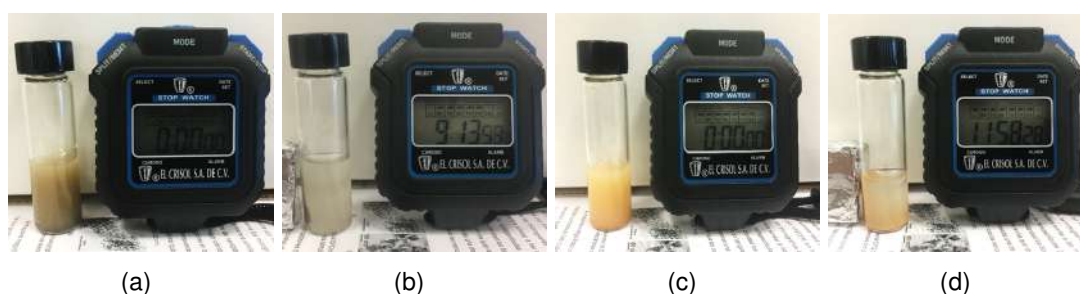


Figura 4.72: Dispersiones de los nanomateriales CFO-TiO₂ (a y b) y NFO-TiO₂(c y d) en presencia de un campo magnético aplicado (imán de neodimio). El cronometro muestra el tiempo transcurrido para que el nanomaterial en polvo sea retenido en la pared del vial.

Capítulo 4. Resultados

4.3.7. Composición química superficial

En la **fig. 4.73** se presentan los espectros XPS de alta resolución del nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 05-95 tratado térmicamente. Las regiones del cobalto y hierro guardan gran similitud con las correspondientes a las del nanomaterial simple CFO, pues se vislumbra el mismo número de contribuciones asociadas a los cationes Co²⁺ y Fe³⁺ en los sitios octaédricos (Fe³⁺_{OCT}: 710.58 eV y Co²⁺_{OCT}:780.32 eV) y tetraédricos (Fe³⁺_T: 713.00 eV y Co²⁺_T:782.75 eV), acorde con la espinela inversa CoFe₂O₄. Por su parte, en la región del Ti, se muestran las contribuciones debidas al Ti⁴⁺ de la fase cristalina anatasa (en 458.15 y 463.84 eV), sin ninguna contribución adicional que sugiera otras fases o especies químicas, más que la presencia de vacancias debido a su tamaño nanométrico, de manera similar al nanomaterial simple TiO₂.

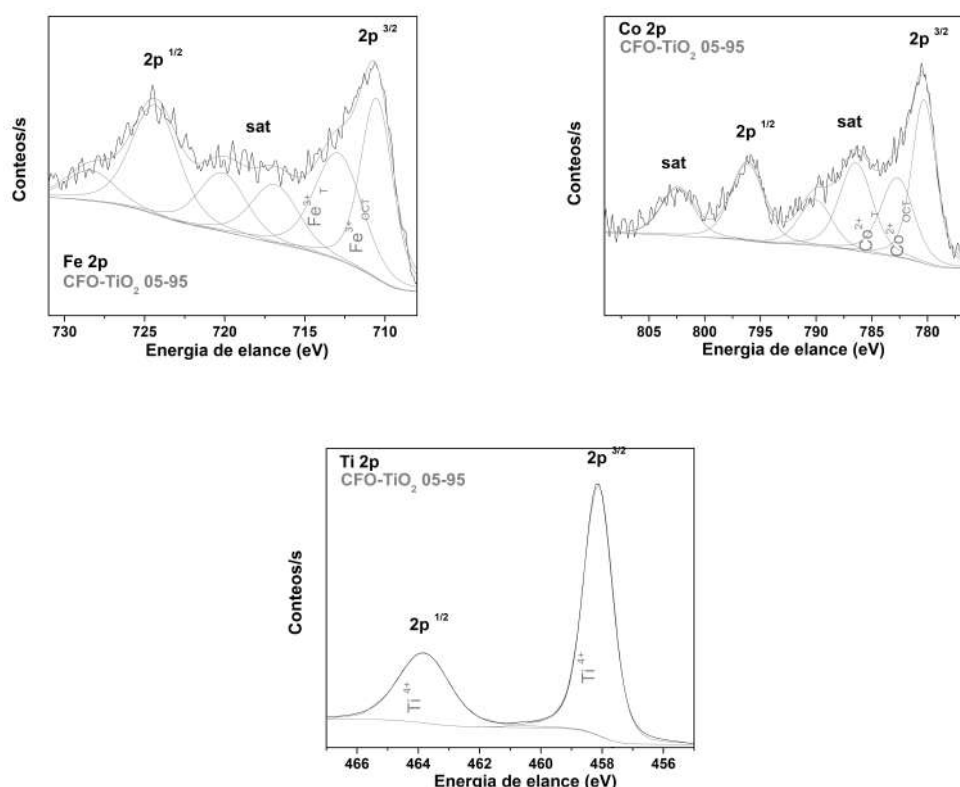


Figura 4.73: Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 05-95 tratado térmicamente. Región del Fe, Co y Ti.

En el caso del nanomaterial híbrido NFO-TiO₂ 05-95 tratado térmicamente (**fig. 4.74**), el número de señales asignadas a las especies químicas de interés difiere a las detectadas en sus fases simples (NFO y TiO₂). Por ejemplo, en el espectro de alta

Capítulo 4. Resultados

resolución correspondiente a la región del Ni, se logra identificar solo una señal en el pico principal $2p^{3/2}$ (855.59 eV), en comparación al nanomaterial simple NFO que presenta dos señales. Esto sugiere que el Ni divalente solo ocupa un tipo de sitio intersticial, los tetraédricos, por lo que es posible asumir que presenta una estructura espinela directa, y no parcialmente inversa, como en el nanomaterial simple NFO. Por otra parte, la región del Ti, exhibe una señal adicional (*, en 459.23 eV) a las comúnmente asignadas al titanio con un estado de oxidación 4+ (nanomaterial simple), esto podría deberse a la posible sustitución de los iones de hierro por los de titanio, en la frontera entre las fases $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$, de manera análoga al nanomaterial híbrido de ferrita de cobalto-óxido de titanio 25-75, sintetizado por la estrategia *semilla* (capítulo nanomateriales híbridos CFO-TiO_2).

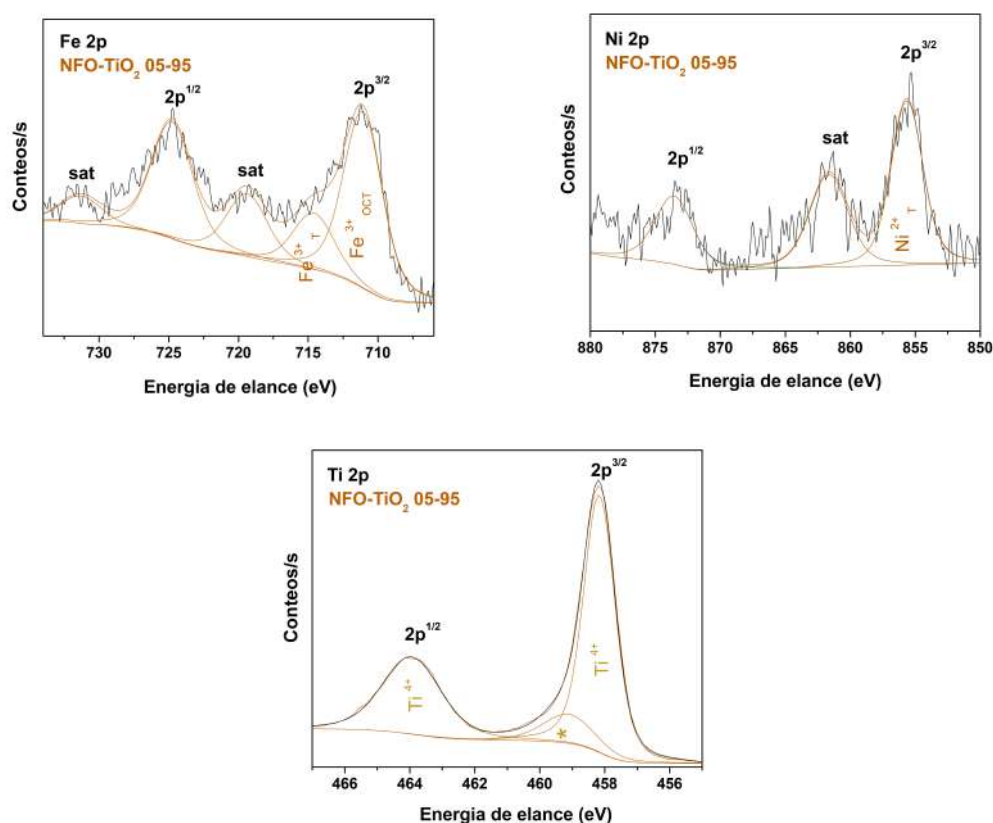


Figura 4.74: Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial híbrido NFO-TiO_2 05-95 tratado térmicamente. Región del Fe, Ni y Ti.

Por su parte, los espectros XPS del nanomaterial híbrido ZFO-TiO_2 05-95 tratado térmicamente (**fig. 4.75**), presentan una situación muy similar al híbrido compuesto por la ferrita de níquel, en la región del titanio. Debido a la señal adicional (*, 458.94 eV) asociada a la sustitución de los iones Fe^{3+} por los Ti^{4+} , en la frontera entre las fases

Capítulo 4. Resultados

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$. En cuanto a la región del Zn, solo se identifican las señales asignadas al metal divalente que ocupa sitios tetraédricos (Ni^{2+}_T), de manera similar al nanomaterial simple ZFO.

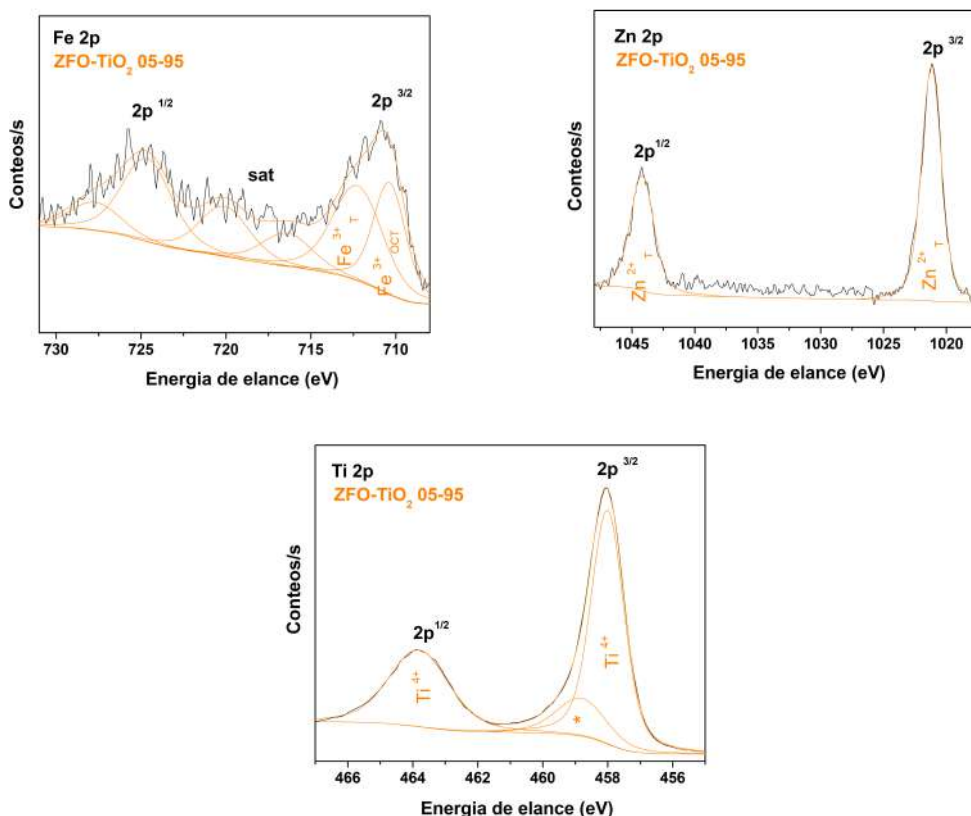


Figura 4.75: Espectros XPS de alta resolución del nanomaterial híbrido ZFO-TiO_2 05-95 tratado térmicamente. Región del Fe, Zn y Ti.

Respecto a los espectros XPS en alta resolución de la región del Fe^{3+} , para los tres nanomateriales híbridos. Se presentan los dos picos asociados al hierro trivalente en los sitios tetraédricos (Fe^{3+}_T) y octaédricos (Fe^{3+}_{OCT}) de las espinelas correspondientes.

Capítulo 4. Resultados

4.3.8. Evaluación fotocatalítica: producción de H₂ por water-splitting

En la **fig. 4.76** se presenta el perfil de evolución de hidrógeno del nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 05-95 tratado térmicamente, de manera comparativa se presenta también el perfil obtenido de la prueba del nanomaterial CFO-TiO₂ 25-75. Como se observa, el nanomaterial híbrido con mayor contenido de óxido de titanio, presenta una mayor producción de hidrógeno en las primeras 4 horas de irradiación, pero a la sexta y octava hora el H₂ generado por el nanomaterial CFO-TiO₂ 25-75 es ligeramente mayor. Al observar los valores obtenidos a las 24 horas, es evidente que no existe una mejora en las propiedades fotocatalíticas al incrementar el contenido de TiO₂ en el material de dos componentes, a tiempos mayores a las 4 horas de reacción.

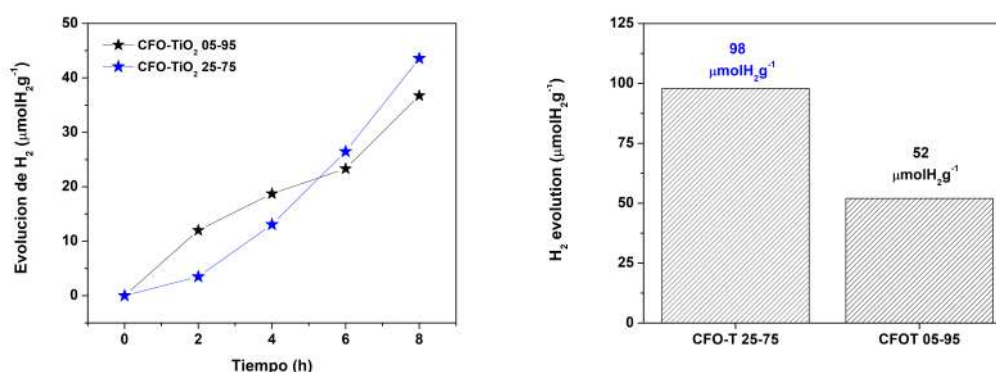


Figura 4.76: Evaluación fotocatalítica del nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ 05-95: perfil de evolución de H₂ en función del tiempo y cantidad total de hidrógeno a las 24 horas.

Por otra parte, la **fig. 4.77** muestra los perfiles de evolución de H₂ de los nanomateriales híbridos NFO-TiO₂ 05-95 y ZFO-TiO₂ 05-95, tratados térmicamente; ambos comparados con el perfil de evolución de hidrógeno correspondiente al nanomaterial CFO-TiO₂ 25-75. Para el nanomaterial compuesto por ferrita de níquel y óxido de titanio, se logra observar una producción superior de H₂ a la segunda, tercera y cuarta hora, respecto al híbrido CFO-TiO₂ 25-75; sin embargo, esta tendencia se interrumpe a la octava hora. Aun así después de 24 horas (**fig. 4.77**), la producción de H₂ (152 μmolH₂.g⁻¹) es superior a la de los híbrido compuestos por CFO y TiO₂, en las dos composiciones estudiadas, 25-75 (98 μmolH₂.g⁻¹) y 05-95 (52 μmolH₂.g⁻¹). Tomando en cuenta que el nanomaterial híbrido con ferrita de zinc (ZFO-TiO₂) presentó la mayor actividad fotocatalítica, se puede asumir que este posee un acoplamiento más efectivo entre sus bandas electrónicas, el cual evita en mayor

Capítulo 4. Resultados

medida la recombinación del par electrón-hueco, y por ende mejora su efectividad al reducir y oxidar las moléculas de agua y metanol. Este arreglo pareciera no ser tan efectivo para la composición CFO-TiO₂, pues similar al estudio (fotoelectroquímico) de las composiciones: CoFe₂O₄-TiO₂, NiFe₂O₄-TiO₂ y ZnFe₂O₄-TiO₂, por **Gao et al. (2016)**, posee un arreglo entre sus bandas que no permite la separación eficiente de los portadores de carga fotogenerados, debido a que la banda de conducción (BC) de la fase CFO es más positiva que la correspondiente al óxido de titanio, mientras que su banda de valencia (BV) es más negativa que la de la fase TiO₂.

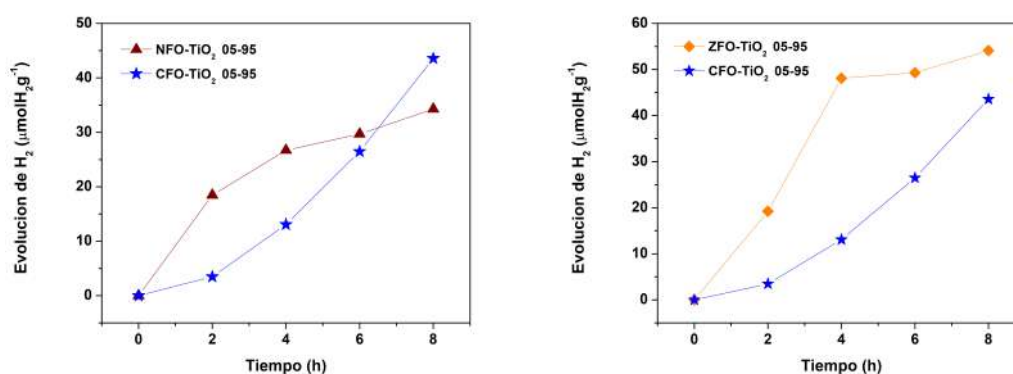


Figura 4.77: Evaluación fotocatalítica del nanomaterial híbrido NFO-TiO₂ 05-95 y ZFO-TiO₂05-95, perfil de evolución de H₂ en función del tiempo.

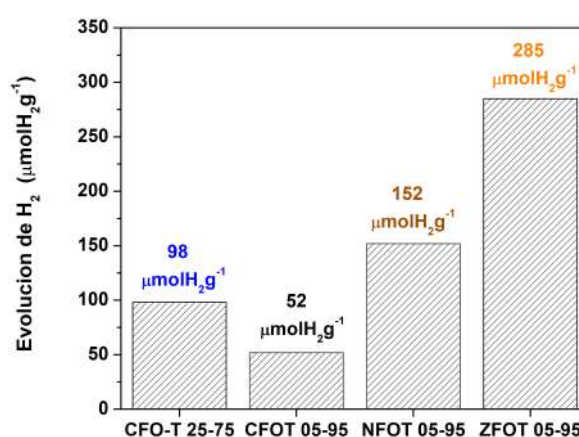


Figura 4.78: Gráfico comparativo de la cantidad total de hidrógeno producido a las 24 horas de irradiación, por los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂.

De acuerdo al principio de transferencia de cargas, cuando se forma una heterounión entre dos semiconductores, pueden surgir tres tipos de arreglos (**fig. 4.79**):

Capítulo 4. Resultados

Arreglo tipo I: la banda de valencia (BV) del semiconductor B es más baja (positiva) que la del semiconductor A, y la banda de conducción (BC) del semiconductor B es más alta (negativa) que la BC del semiconductor A. Dado que los electrones y huecos ganan energía moviéndose hacia abajo y arriba respectivamente, los electrones foto-excitados se pueden transferir de la banda BC(B) a la BC(A), mientras que los huecos se transfieren de la VB(B) a la VB(A), cuando el contacto entre los dos materiales es suficiente, por lo tanto las cargas se acumulan en el semiconductor A, por lo que no existe una eficiente separación de portadores de carga, y por lo tanto no se da un incremento en la actividad fotocatalítica .

Arreglo tipo II: la banda de valencia (BV) del semiconductor B es menos positiva que la del semiconductor A, y la banda de conducción (BC) del semiconductor B es más negativa que la BC del semiconductor A. Por lo tanto, los electrones fotogenerados son transferidos de BC(B) a BC(A), y los huecos de VB(A) a VB(B), separando las portadores de carga e incrementando la actividad fotocatalítica.

Arreglo tipo III: la banda de valencia (BV) del semiconductor B es mucho menos positiva que la del semiconductor A, y la banda de conducción (BC) del semiconductor B es mucho más negativa que la BC del semiconductor A. La transferencia de cargas es similar al arreglo tipo II, pero las bandas se encuentran más separadas una de la otra.

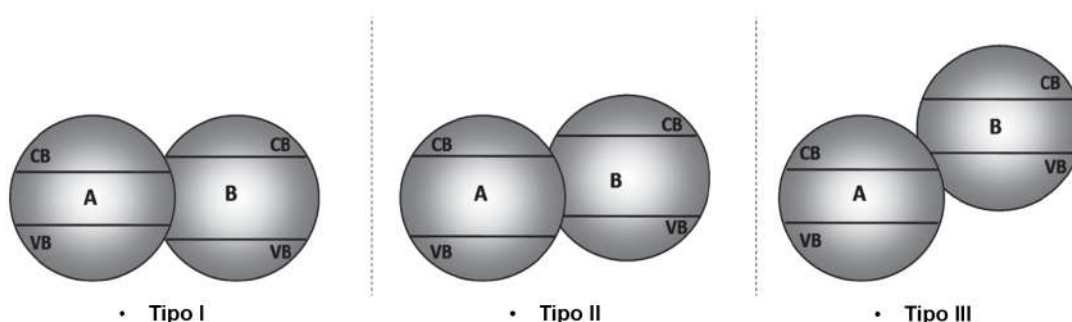


Figura 4.79: Arreglos entre bandas electrónicas de dos materiales semiconductores (A y B): Tipo I, II y III [88].

En este sentido, resulta coherente que la heterounión CFO-TiO₂ presente la respuesta fotocatalítica más débil, a pesar de que posee la absorción óptica más

Capítulo 4. Resultados

amplia y fuerte de las tres composiciones, pues el arreglo entre las bandas electrónicas CFO-TiO₂ es del tipo I; mientras que el del híbrido ZFO-TiO₂ pudiera ser del tipo II. Considerando lo anterior, y a partir de los valores de las bandas de conducción y valencia reportados para estas fases, se proponen los acoplamientos entre bandas de la **fig. 4.80**.

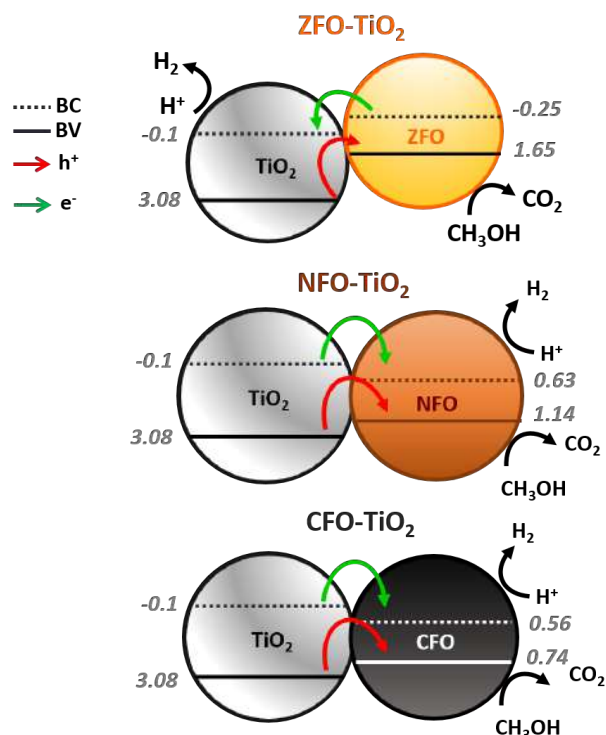


Figura 4.80: Heterounión MFO-TiO₂ (ZFO, NFO y CFO) en los nanomateriales híbridos sintetizados. Las posiciones de las bandas (en eV) se representan con base a los valores de banda de conducción (BC) y valencia (BV) reportados en la literatura.

Respecto a otros trabajos, son escasos los reportes de este tipo de heterouniones (MFO-TiO₂) para la producción fotocatalítica de H₂. Uno de los estudios, corresponde a **Kim et al. (2014)** [99], quienes obtuvieron 1651.78 μmolH₂g⁻¹* (*conversión realizada a partir de los datos reportados) con el nanomaterial híbrido **NiFe₂O₄-TiO₂**, con una configuración core-shell a partir de los métodos sol-gel/precipitación. Evidentemente, la cantidad reportada por Kim et al. supera las obtenidas en este trabajo; bajo condiciones experimentales diferentes, ej. fuente de radiación UV y un 50 % de agente de sacrificio (MeOH), y una composición NFO-TiO₂ 55.78-44.21 %. Cabe mencionar, que en su caso, las fases simples no mostraron evolución de H₂ durante el experimento; la capacidad del híbrido para reducir protones, la atribuyen a una mejora en la separación de portadores de carga, debido a la configuración tipo core-shell.

Capítulo 4. Resultados

4.3.9. Relación caracterización - desempeño fotocatalítico

Área superficial. Idóneamente, a mayor área superficial se incrementa el número de sitios activos y por lo tanto también la producción de H₂. Sin embargo, en los nanomateriales híbridos sintetizados, las diferencias en las áreas superficiales y las cantidades de hidrógeno producidas, no permiten establecer una relación directa entre ambas. En la **fig. 4.81** se presentan los resultados obtenidos de la producción de hidrógeno respecto a este parámetro.

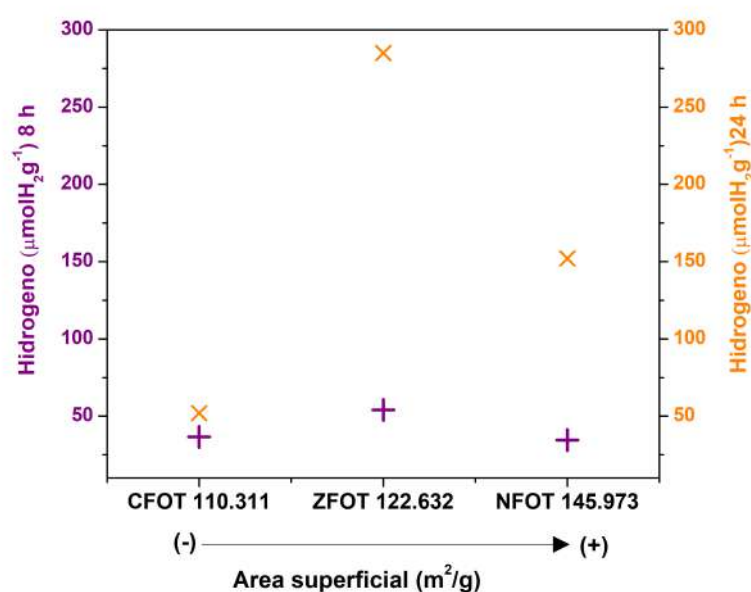


Figura 4.81: Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del área superficial (SSA) de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95

Estructura, cristalinidad, morfología y tamaño de partícula. Estructuralmente, el óxido de titanio en su fase cristalina anatasa predomina en los 3 nanomateriales híbridos con tamaños de cristalita demasiado similares. Por lo que la cristalinidad exhibida por esta fase pareciera no influir en la diferencia de los resultados fotocatalíticos obtenidos. En cuanto a la morfología, los tres híbridos presentan características muy similares, una forma semiglobular y tamaños menores a los 15 nm. Las características cristalinas de las fases MFO en los híbridos, no pudieron ser determinadas por XRD; aunque, es posible asumir que son muy similares a la estudiadas en las fases simples. De cualquier manera, por si solos, estos parámetros tampoco son decisivos en los distintos comportamientos observados. En la **fig. 4.81** se presentan los resultados obtenidos de la producción de hidrógeno respecto a estos parámetros.

Capítulo 4. Resultados

Band-gap. De manera general, se logra observar que entre mayor es el valor de banda ancha prohibida, más alta es la producción de hidrógeno, sobre todo a las 24 horas de evaluación fotocatalítica (**fig. 4.82**). Sin embargo, no solo compete al valor de la energía de ancha prohibida (E_g), sino a las posiciones y acoplamiento de las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV), esto resulta más evidente comparando la producción de H_2 de las fases simples (MFO y TiO_2) respecto a los nanomateriales híbridos, pues estos últimos presentan una fotoactividad más pobre a pesar de que poseen un band-gap aparentemente más grande.

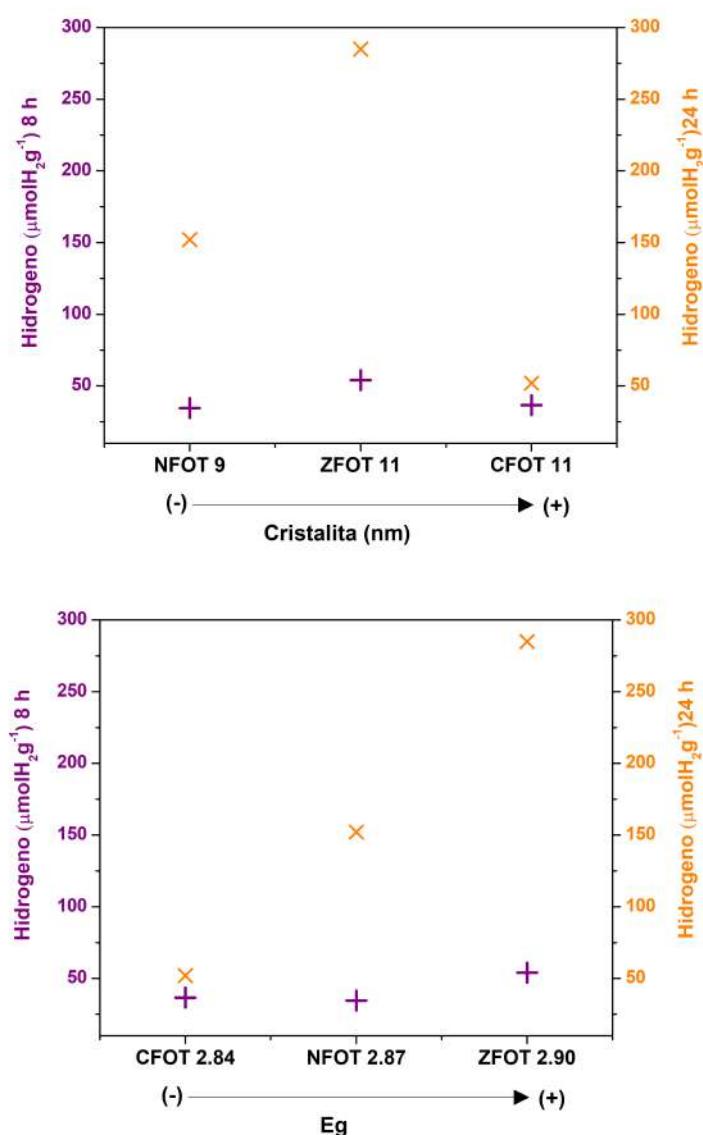


Figura 4.82: Cantidades de hidrógeno producidas a 8 y 24 horas en función del del (a) tamaño de cristalita y (b) E_g de los nanomateriales híbridos MFO- TiO_2 05-95.

Capítulo 5.

Conclusiones

5.1. *Nanomateriales simples MFO y TiO₂*

(1) El **análisis termogravimétrico (TGA)** de los sólidos obtenidos de las síntesis por microemulsión, demostró la estabilidad térmica de los materiales por encima de los 450 °C. Su estudio por **difracción de rayos X (XRD)**, comprobó la formación directa de la fase cristalina espinela para la ferrita de cobalto (CFO); mientras que para las ferritas de níquel (NFO) y zinc (ZFO), solo se vislumbró la etapa temprana de cristalización en la estructura MFe_2O_4 (M: Ni y Zn). Por su parte, los resultados del óxido de titanio (TiO_2) demostraron que este se obtiene en su fase amorfa. En contraste, los difractogramas de los materiales tratados térmicamente mostraron un incremento significativo en la cristalinidad de las fases MFe_2O_4 , así como la transformación a TiO_2 anatasa de la fase amorfa precursora del óxido de titanio. Lo anterior confirma la efectividad del tratamiento térmico por encima de los 450 y debajo de los 500 °C.

(2) La observación por **microscopía electrónica de barrido (SEM)** de las muestras tratadas térmicamente, exhibió aglomerados (del orden de micras) constituidos por nanopartículas, cuyos rayos X intrínsecos (EDX) confirmaron los elementos que constituyen las ferritas y el óxido de titanio, en proporciones muy cercanas a la estequiometría de sus respectivas fases. A través de **microscopía de alta resolución (HRTEM-STEM)** se vislumbró la morfología semiglobular de las nanopartículas, así como sus tamaños aproximados (<20 nm). También fue posible identificar nanocristales, cuyos espaciados interplanares concuerdan con los planos cristalinos de las ferritas tipo espinela y la anatasa.

(4) La **química superficial** de los nanomateriales simples, por **espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**, confirmó los estados de oxidación de los elementos

Capítulo 5. Conclusiones

principales que constituyen las ferritas espinela (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}) y el óxido de titanio (Ti^{4+}). En el caso de las muestras MFe_2O_4 , el número de señales y sus posiciones (en los espectros XPS de alta resolución) sugieren que los iones metálicos conforman estructuras espinela parcialmente inversas (o mixtas); para los nanomateriales CFO y NFO; y directa, para el nanomaterial ZFO. Además, para el TiO_2 , las posiciones de sus picos sugieren la existencia de vacancias, comúnmente encontradas en nanopartículas de óxido de titanio.

(5) El estudio de las **propiedades texturales** a través de la **absorción/desorción de N_2** , demostró que los nanomateriales tratados térmicamente son materiales mesoporosos (poros 2-50 nm); cuyos poros se originan de las cavidades existentes entre los aglomerados de las nanopartículas simples. Las tres ferritas espinela presentaron áreas superficiales (SSA, por **BET**) entre los 40 y 60 m^2/g (SSA: ZFO >NFO >CFO); el óxido de titanio sobrepasa estos valores con un área de 112 m^2/g , siendo también el nanomaterial simple con mayor capacidad de absorción/desorción de nitrógeno.

(6) Mediante la caracterización de las **propiedades ópticas** por **espectroscopia UV-visible (reflectancia difusa)**, se comprobó que las ferritas espinela presentan gran absorción óptica a lo largo de las regiones de luz UV y visible ($E_g < 2 \text{ eV}$), con la siguiente tendencia: CFO >NFO >ZFO; por su parte, el óxido de titanio resultó ópticamente activo solo en la región UV ($E_g 3.2 \text{ eV}$).

(7) El análisis de las **propiedades magnéticas** a través de **magnetometría de muestra vibrante (VSM)**, exhibió el comportamiento ferrimagnético, superparamagnético y paramagnético de las ferritas CFO, NFO y ZFO, respectivamente. La respuesta magnética de los nanomateriales simples difiere a la de sus contrapartes en bulto, y en el caso de las composiciones de cobalto y níquel, es posible magnetizarlas mediante un campo magnético externo débil relativamente (imán de neodimio).

(8) La evaluación fotocatalítica de la **reacción water-splitting** mediada por los nanomateriales simples sintetizados, comprobó la capacidad de los sólidos para reducir protones y generar **hidrógeno molecular (H_2)**, en presencia de metanol (agente de sacrificio) y bajo irradiación de luz blanca mercurial. Además, la temperatura del fotoreactor resultó una variable importante a considerar, pues afecta aparentemente la eficiencia del agente de sacrificio.

(9) Entre las ferritas espinela preparadas, la de zinc (ZFO) exhibió una mayor

Capítulo 5. Conclusiones

evolución de H_2 durante las primeras 8 horas de evaluación; sin embargo a las 24 horas, la cantidad total de hidrógeno producido fue mayor en el caso de la ferrita de cobalto (CFO). Aunque las propiedades y características del nanomaterial ZFO favorecen en mayor medida la producción de H_2 , se acelera también el consumo del agente de sacrificio, por lo que su respuesta fotocatalítica se ve disminuida al final del experimento.

(10) Comparado con las ferritas espinela sintetizadas, el TiO_2 en su fase cristalina anatasa, presentó una respuesta más alta en la evolución de H_2 a las 8 horas de reacción, así como una cantidad total de hidrógeno a las 24 horas. Lo anterior confirma la gran capacidad del óxido de titanio como portador de cargas respecto a los óxidos de hierro. Independientemente de su respuesta, Las ferritas espinela y el TiO_2 tratados térmicamente, demostraron poseer estabilidad estructural (de acuerdo a su análisis por XRD), después de su evaluación fotocatalítica.

5.2. **Nanomateriales híbridos CFO- TiO_2 25-75**

(1) Se logró sintetizar nanomateriales híbridos $CoFe_2O_4-TiO_2$ (CFO- TiO_2) 25-75 por las estrategias *impregnación* y *semilla*, basadas en el método de reacción en microemulsión aceite-en-agua O/W, bajo las condiciones de preparación de las nanopartículas simples de ferrita de cobalto y óxido de titanio. A través de **XRD** se demostró que el tratamiento térmico de los nanomateriales híbridos sintetizados, promueve la cristalización del óxido de titanio (anatasa) en presencia de la fase espinela cúbica de la ferrita de cobalto, sin la formación de fases secundarias. La forma e intensidad de las principales señales de difracción sugieren diferencias en el arreglo entre las fases inorgánicas.

(2) Mediante **HRTEM-STEM** se comprobó que por la estrategia *impregnación* se logra un decorado parcial del nanomaterial CFO con nanopartículas de óxido de titanio, mientras que por la estrategia *semilla* se evidenció una decoración más uniforme, en la que las nanopartículas de TiO_2 recubren la superficie de la ferrita de cobalto. Complementario, el **mapeo elemental** demostró una distribución elemental homogénea en el nanomaterial híbrido sintetizado por la estrategia *semilla*, a comparación del material sintetizado por la ruta *impregnación*, que presentó una distribución segregada (en especial de titanio). De cualquier manera, ambos presentaron una composición química bien definida, que confirma la relación en peso CFO- TiO_2 25-75, de acuerdo

Capítulo 5. Conclusiones

a su microanálisis por EDX (corroborado por espectroscopia de absorción atómica ICP).

(3) El estudio de las **propiedades ópticas** demostró que el acoplamiento entre las fases inorgánicas (CFO y TiO_2) amplía el rango de absorción del nanomaterial simple óxido de titanio, a la región de luz visible.

(4) La evaluación de las **propiedades texturales** expuso áreas superficiales mayores por parte de los nanomateriales híbridos CFO- TiO_2 , a comparación del nanomaterial simple CFO, así como una mayor capacidad de sorción de nitrógeno debido a la incorporación de las nanopartículas de óxido de titanio.

(5) las **propiedades magnéticas** de los nanomateriales híbridos exhiben una respuesta magnética más suave que el nanomaterial simple CFO. El comportamiento de la fase CoFe_2O_4 se ve alterado debido al decorado de óxido de titanio, que rompe el orden a largo alcance de los dominios magnéticos de la ferrita. En este sentido, el nanomaterial híbrido sintetizado por la estrategia *semilla* presenta propiedades magnéticas aun más suaves (que el sintetizado por la estrategia *impregnación*) debido a un recubrimiento más homogéneo sobre la superficie de la fase espinela.

(6) El estudio de la **química superficial** de los nanomateriales híbridos por **XPS** demostró la presencia de los iones: Fe^{3+} y Co^{2+} , en los sitios intersticiales de la espinela parcialmente inversa CoFe_2O_4 , y el Ti^{4+} , en el óxido de titanio. Una señal adicional en el espectro del Ti (CFO- TiO_2 *semilla*), sugiere la sustitución de los iones de hierro por los de titanio, en la frontera entre las fases inorgánicas. Además, la intensidad de la señal principal asociada al Ti^{4+} (respecto a la del Fe^{3+}), exhibe la predominancia de la fase TiO_2 sobre la de CoFe_2O_4 . La diferencia entre estas intensidades es más marcada en el material CFO- TiO_2 *semilla*.

(7) La caracterización de la mezcla física de nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$, provee evidencia suficiente de la pobre interacción entre sus componentes, en contraste con los sistemas híbridos CFO- TiO_2 sintetizados por las estrategias *impregnación* y *semilla*.

(8) Los resultados obtenidos de la **evaluación fotocatalítica** de los nanomateriales híbridos *impregnación* y *semilla*, permite asumir que el arreglo entre las fases CFO y TiO_2 influye en la transferencia de cargas, y por lo tanto en su actividad fotocatalítica. Siendo así, un decorado parcial del óxido magnético permite que el par electrón-hueco fluya mas libremente hacía la superficie del fotocatalizador, en contraste con una configuración tipo núcleo-coraza (core-shell), donde las cargas se concentran en el

Capítulo 5. Conclusiones

núcleo, disminuyendo la difusión de las cargas a la superficie.

(9) Con base a la respuesta fotocatalítica del nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ sintetizado por la estrategia impregnación, se eligió dicha estrategia para sintetizar las composiciones MFO-TiO₂ 05-95 (M: Co, Ni y Zn).

Capítulo 5. Conclusiones

5.3. *Nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95*

(1) En los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95, la difracción de la fase TiO₂ se sobrepone a la difracción de las ferritas espinela (CFO, NFO y ZFO), por lo que en los difractogramas de rayos X solo es posible identificar las señales correspondientes al TiO₂, en su fase cristalina anatasa. La forma robusta de las señales confirman el tamaño nanométrico de esta fase.

(2) A través del análisis por **SEM**, se observó la predominancia de nanopartículas semiglobulares (<20 nm), correspondientes principalmente al óxido de titanio. El mapeo elemental y análisis por EDX exhibe regiones ricas en titanio y pobres en los iones metálicos divalentes (Fe, M: Co, Ni y Zn). Mediante **HRTEM-STEM** se confirmó el carácter nanocristalino de las fases.

(3) Las **propiedades texturales** denotan nanomateriales mesoporosos, cuyas áreas superficiales y capacidades de sorción se ven mejoradas respecto a sus contrapartes CFO, NFO y ZFO.

(4) Las **propiedades ópticas** demuestran una absorción más estrecha por parte de los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95, a comparación de los híbridos CFO-TiO₂ 25-75. Aun así, estos absorben una buena porción de la región de luz visible (inclusive considerando el bajo porcentaje de las fases MFO), con la siguiente tendencia CFO-TiO₂>NFO-TiO₂ >ZFO-TiO₂. Sus valores de banda ancha prohibida (E_g) se encuentran por encima de los correspondientes a las ferritas espinela y por debajo al asociado al óxido de titanio.

(5) Las **propiedades magnéticas** exhiben nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 con una respuesta magnética acorde a las fases MFe₂O₄ (M: Co, Ni y Zn). En general, presentan propiedades magnéticas mucho más débiles que los híbridos CFO-TiO₂ 25-75, principalmente por el gran contenido de óxido de titanio. Aun así, el nanomaterial híbrido CFO-TiO₂ conserva los atributos necesarios para su magnetización mediante el campo magnético de un imán de neodimio.

(6) De acuerdo al análisis de **química superficial** por XPS, los nanomateriales híbridos MFO-TiO₂ 05-95 conservan los estados de oxidación (Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ y Ti⁴⁺) encontrados en las fases simples. El número de señales asociadas a las especies de los iones metálicos divalentes, permite asumir espinelas parcialmente inversas (CFO) e inversas (ZFO y NFO). Además, la presencia de una señal adicional en el espectro del

Capítulo 5. Conclusiones

Ti sugiere la sustitución de los iones de hierro por los de titanio, en la frontera entre las fases inorgánicas, para los materiales ZFO-TiO₂ y NFO-TiO₂.

(6) De entre las composiciones MFO-TiO₂ 05-95 sintetizadas, la heterounión ZFO-TiO₂ resultó ser la más efectiva en la evolución de hidrógeno a las 8 y 24 horas de reacción, seguido de las composición ZFO-TiO₂, y por último la respectiva a la ferrita de cobalto. Sin embargo, dado el gran porcentaje de óxido de titanio, el único nanomaterial híbrido que conserva las propiedades magnéticas adecuadas para su uso como fotocatalizador de fácil recuperación es el híbrido CFO-TiO₂ 05-95.

Referencias

- [1] Jenifer Gómez-Pastora, Sara Dominguez, Eugenio Bringas, Maria J. Rivero, Inmaculada Ortiz, and Dionysios D. Dionysiou. Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 310:407–427, feb 2017.
- [2] Hua Xu, Shuxin Ouyang, Lequan Liu, Pakpoom Reunchan, Naoto Umezawa, and Jinhua Ye. Recent advances in TiO₂-based photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32):12642, jun 2014.
- [3] Hongbao Yao, Maohong Fan, Yujun Wang, Guangsheng Luo, and Weiyang Fei. Magnetic titanium dioxide based nanomaterials: synthesis, characteristics, and photocatalytic application in pollutant degradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(34):17511–17524, 2015.
- [4] Ralf Dillert, Dereje H. Taffa, Michael Wark, Thomas Bredow, and Detlef W. Bahnemann. Research update: Photoelectrochemical water splitting and photocatalytic hydrogen production using ferrites (MFe₂O₄) under visible light irradiation. *APL Materials*, 3(10):104001, oct 2015.
- [5] Erik Casbeer, Virender K. Sharma, and Xiang-Zhong Li. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, 87:1–14, mar 2012.
- [6] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, and M. Kassim. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43:599–610, mar 2015.
- [7] Kazuhiko Maeda. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles:

Referencias

- History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12(4):237–268, dec 2011.
- [8] David James Martin. Introduction: Fundamentals of water splitting and literature survey. In *Springer Theses*, pages 1–53. Springer International Publishing, 2015.
- [9] Mohammad Reza Gholipour, Cao-Thang Dinh, François Béland, and Trong-On Do. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *Nanoscale*, 7(18):8187–8208, 2015.
- [10] Margarita Sanchez-Dominguez, Magali Boutonnet, and Conxita Solans. A novel approach to metal and metal oxide nanoparticle synthesis: the oil-in-water microemulsion reaction method. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(7):1823–1829, jun 2009.
- [11] Margarita Sanchez-Dominguez, Kelly Pemartin, and Magali Boutonnet. Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(5):297–305, oct 2012.
- [12] Dieter Vollath. *Introduction to Nanoparticles and Nanocomposites*. Wiley-VCH, 2013.
- [13] Parvez Iqbal, Jon A. Preece, and Paula M. Mendes. *Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [14] John D. Mackenzie and Eric P. Bescher. Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol–gel process. *Accounts of Chemical Research*, 40(9):810–818, sep 2007.
- [15] Jianlin Li, Qingliu Wu, and Ji Wu. Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods. In *Handbook of Nanoparticles*, pages 1–28. Springer International Publishing, 2015.
- [16] Mutasim I. Khalil. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(2):279–284, mar 2015.

Referencias

- [17] Mahboubeh Houshiar, Fatemeh Zebhi, Zahra Jafari Razi, Ali Alidoust, and Zohreh Askari. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371:43–48, dec 2014.
- [18] M. Arturo López-Quintela. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(2):137–144, jun 2003.
- [19] Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, and Stacey F. Bent. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 17(5):236–246, jun 2014.
- [20] Jingxue Yu, Jie Li, Wenfeng Zhang, and Haixin Chang. Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition. *Chemical Science*, 6(12):6705–6716, 2015.
- [21] Marzia Pentimalli, Mariangela Bellusci, and Franco Padella. High-energy ball milling as a general tool for nanomaterials synthesis and processing. In *Handbook of Mechanical Nanostructuring*, pages 663–679. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, jul 2015.
- [22] Per Hanarp, Duncan S Sutherland, Julie Gold, and Bengt Kasemo. Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3):23–36, mar 2003.
- [23] Ting Guo, Ming-Shui Yao, Yuan-Hua Lin, and Ce-Wen Nan. A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures. *CrystEngComm*, 17(19):3551–3585, 2015.
- [24] Anna Kubacka, Marcos Fernández-García, and Gerardo Colón. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Reviews*, 112(3):1555–1614, nov 2011.
- [25] H. O. L. G. E. R. Grahn. *Introduction to Semiconductor Physics*. WORLD SCIENTIFIC PUB CO INC, 1999.

Referencias

- [26] Akihiko Kudo and Yugo Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1):253–278, 2009.
- [27] Amy L. Linsebigler, Guangquan. Lu, and John T. Yates. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3):735–758, may 1995.
- [28] Frank E. Osterloh and Bruce A. Parkinson. Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. *MRS Bulletin*, 36(01):17–22, jan 2011.
- [29] Jiefang Zhu and Michael Zäch. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(4):260–269, aug 2009.
- [30] Hua Tong, Shuxin Ouyang, Yingpu Bi, Naoto Umezawa, Mitsutake Oshikiri, and Jinhua Ye. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials*, 24(2):229–251, oct 2011.
- [31] Cathy McCullagh, Nathan Skillen, Morgan Adams, and Peter K.J. Robertson. Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(8):1002–1017, may 2011.
- [32] Khan Mamun Reza, ASW Kurny, and Fahmida Gulshan. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 7(4):1569–1578, dec 2015.
- [33] Walid A. Daoud. *Self-Cleaning Materials and Surfaces*. John Wiley and Sons, 2013.
- [34] T Watanabe, A Nakajima, R Wang, M Minabe, S Koizumi, A Fujishima, and K Hashimoto. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351(1-2):260–263, aug 1999.
- [35] Somnath C. Roy, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes. Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *ACS Nano*, 4(3):1259–1278, mar 2010.

Referencias

- [36] Thomas Oppenlander. *Photochemical Purification of Water and Air*. Wiley-VCH, 2007.
- [37] Jia Hong Pan, Haiqing Dou, Zhigang Xiong, Chen Xu, Jizhen Ma, and X. S. Zhao. Porous photocatalysts for advanced water purifications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(22):4512, 2010.
- [38] Tahereh Jafari, Ehsan Moharreri, Alireza Amin, Ran Miao, Wenqiao Song, and Steven Suib. Photocatalytic water splitting—the untamed dream: A review of recent advances. *Molecules*, 21(7):900, jul 2016.
- [39] D. M. Schultz and T. P. Yoon. Solar synthesis: Prospects in visible light photocatalysis. *Science*, 343(6174):1239176–1239176, feb 2014.
- [40] Rengui Li. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(1):5–12, jan 2017.
- [41] Dereje H. Taffa, Ralf Dillert, Anna C. Ulpe, Katharina C. L. Bauerfeind, Thomas Bredow, Detlef W. Bahnemann, and Michael Wark. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($MxFe_{3-x}O_4$) for water splitting: a mini-review. *Journal of Photonics for Energy*, 7(1):012009, oct 2016.
- [42] Fernando Fresno, Raquel Portela, Silvia Suárez, and Juan M. Coronado. Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *J. Mater. Chem. A*, 2(9):2863–2884, 2014.
- [43] Ulrike Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8):53–229, jan 2003.
- [44] Chang Sung Lim. Effect of pH on the microstructural morphology and phase transformation of TiO_2 nanopowders prepared by sol-gel method. *Asian Journal of Chemistry*, 26(6), 2014.
- [45] Matteo Cargnello, Thomas R. Gordon, and Christopher B. Murray. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. *Chemical Reviews*, 114(19):9319–9345, jul 2014.

Referencias

- [46] M Landmann, E Rauls, and W G Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(19):195503, apr 2012.
- [47] Jonatan Perez Alvarez. Películas delgadas de tio₂ modificado con co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos, 2014.
- [48] Ralph Walter Graystone Wyckoff. Titanium oxide. *Crystal Structures 1*, (Second edition):239–444, 1963.
- [49] C. Barry Carter and M. Grant Norton. *Ceramic Materials*. Springer New York, 2013.
- [50] A FUJISHIMA, X ZHANG, and D TRYK. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12):515–582, dec 2008.
- [51] Yina Gao, Hong Wang, Jie Wu, Ruohui Zhao, Yanfang Lu, and Baifu Xin. Controlled facile synthesis and photocatalytic activity of ultrafine high crystallinity TiO₂ nanocrystals with tunable anatase/rutile ratios. *Applied Surface Science*, 294:36–41, mar 2014.
- [52] M. Rashidzadeh, B. Faridnia, and M.R. Ghasemi. Low temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles. *Pigment & Resin Technology*, 41(5):270–275, sep 2012.
- [53] Augustine Chioma Affam and Malay Chaudhuri. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 130:160–165, nov 2013.
- [54] R. Thapa, S. Maiti, T.H. Rana, U.N. Maiti, and K.K. Chattopadhyay. Anatase TiO₂ nanoparticles synthesis via simple hydrothermal route: Degradation of orange II, methyl orange and rhodamine b. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363-364:223–229, nov 2012.
- [55] Erika Iveth Cedillo-González, Raffaele Riccò, Monia Montorsi, Mauro Montorsi, Paolo Falcaro, and Cristina Siligardi. Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO₂ nano-dispersion and its photocatalytic performance under common anthropogenic and atmospheric factors. *Building and Environment*, 71:7–14, jan 2014.

Referencias

- [56] Tsuyoshi Ochiai and Akira Fujishima. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(4):247–262, dec 2012.
- [57] AKIRA FUJISHIMA and KENICHI HONDA. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358):37–38, jul 1972.
- [58] Akira Fujishima and Kenichi Honda. Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44(4):1148–1150, apr 1971.
- [59] Juan Carlos Durán-Álvarez, Rodolfo Zanella, and Socorro OROS-RUIZ. CHAPTER 7. superficial modification of semiconductors with gold nanoparticles for photocatalytic applications. In *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*, pages 155–228. Royal Society of Chemistry.
- [60] Yuexiang Li, Gangfeng Ma, Shaoqin Peng, Gongxuan Lu, and Shuben Li. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 254(21):6831–6836, aug 2008.
- [61] Rajamma Sasikala, Vasant Sudarsan, Chandran Sudakar, Ratna Naik, Thyagarajan Sakuntala, and Shyamala R. Bharadwaj. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over nanometer sized sn and eu doped titanium oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(19):4966–4973, oct 2008.
- [62] Baowei Wang, Qimei Sun, Sihan Liu, and Yanping Li. Synergetic catalysis of CuO and graphene additives on TiO₂ for photocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(18):7232–7240, jun 2013.
- [63] Xin Gao, Xiangxuan Liu, Zuoming Zhu, Xuanjun Wang, and Zheng Xie. Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic behaviors of MFe₂O₄ (m = ni, co, zn and sr) modified TiO₂ nanorod arrays. *Scientific Reports*, 6(1), jul 2016.
- [64] Bridget K. Mutuma, Godlisten N. Shao, Won Duck Kim, and Hee Taik Kim. Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile

Referencias

- TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442:1–7, mar 2015.
- [65] Anand Kumar Tripathi, Mohan Chandra Mathpal, Promod Kumar, Manish Kumar Singh, Sheo Kumar Mishra, Rajneesh Kumar Srivastava, Jin Suk Chung, Govind Verma, M.M. Ahmad, and Arvind Agarwal. Synthesis based structural and optical behavior of anatase TiO₂ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 23:136–143, jul 2014.
- [66] Xiangcun Li, Wenji Zheng, Gaohong He, Rui Zhao, and Dan Liu. Morphology control of TiO₂ nanoparticle in microemulsion and its photocatalytic property. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(2):288–295, oct 2013.
- [67] B. S. Shirke, P. V. Korake, P. P. Hankare, S. R. Bamane, and K. M. Garadkar. Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22(7):821–824, oct 2010.
- [68] Zareen Abbas, Jenny Perez Holmberg, Anna Karin Hellström, Magnus Hagström, Johan Bergenholtz, Martin Hassellöv, and Elisabet Ahlberg. Synthesis, characterization and particle size distribution of TiO₂ colloidal nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1-3):254–261, jul 2011.
- [69] M. Salari, S.M. Mousavi khoie, P. Marashi, and M. Rezaee. Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a novel mechanochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 469(1-2):386–390, feb 2009.
- [70] Narjes Ghows and Mohamad H. Entezari. Ultrasound with low intensity assisted the synthesis of nanocrystalline TiO₂ without calcination. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(5):878–883, jun 2010.
- [71] Margarita Sanchez-Dominguez, Getsemani Morales-Mendoza, Maria J. Rodriguez-Vargas, Claudia C. Ibarra-Malo, Arturo A. Rodriguez-Rodriguez, Andrea V. Vela-Gonzalez, S.A. Perez-Garcia, and Ricardo Gomez. Synthesis of zn-doped TiO₂ nanoparticles by the novel oil-in-water (o/w) microemulsion method and their use for the photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4):3037–3047, dec 2015.

Referencias

- [72] Valenzuela Raul Raul Valenzuela. *Magnetic Ceramics*. CAMBRIDGE UNIV PR, 2005.
- [73] Hrushikesh M. Joshi, Yen Po Lin, Mohammed Aslam, P. V. Prasad, Elise A. Schultz-Sikma, Robert Edelman, Thomas Meade, and Vinayak P. Dravid. Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(41):17761–17767, oct 2009.
- [74] Sasmita Mohapatra, Smruti R. Rout, Swatilekha Maiti, Tapas K. Maiti, and Asit B. Panda. Monodisperse mesoporous cobalt ferrite nanoparticles: synthesis and application in targeted delivery of antitumor drugs. *Journal of Materials Chemistry*, 21(25):9185, 2011.
- [75] Ibrahim Sharifi, H. Shokrollahi, and S. Amiri. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(6):903–915, mar 2012.
- [76] Boris I. Kharisov, H.V. Rasika Dias, and Oxana V. Kharissova. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, nov 2014.
- [77] Guoli Fan, Ji Tong, and Feng Li. Visible-light-induced photocatalyst based on cobalt-doped zinc ferrite nanocrystals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(42):13639–13647, oct 2012.
- [78] Dachao Hong, Yusuke Yamada, Margaret Sheehan, Shinya Shikano, Chun-Hong Kuo, Ming Tian, Chia-Kuang Tsung, and Shunichi Fukuzumi. Mesoporous nickel ferrites with spinel structure prepared by an aerosol spray pyrolysis method for photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(11):2588–2594, oct 2014.
- [79] Amel Boudjemaa, Ionel Popescu, Tatjana Juzsakova, Mohammed Kebir, Nassima Helaili, Khaldoun Bachari, and Ioan-Cezar Marcu. M-substituted (m = co, ni and cu) zinc ferrite photo-catalysts for hydrogen production by water photo-reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(26):11108–11118, jul 2016.
- [80] Heba M. Gobara, Ibrahim M. Nassar, Ahmed M.A. El Naggar, and Gh. Eshaq.

Referencias

- Nanocrystalline spinel ferrite for an enriched production of hydrogen through a solar energy stimulated water splitting process. *Energy*, 118:1234–1242, jan 2017.
- [81] Tianyou Peng, Xiaohu Zhang, Hongjin Lv, and Ling Zan. Preparation of NiFe₂O₄ nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production. *Catalysis Communications*, 28:116–119, nov 2012.
- [82] Hongjin Lv, Liang Ma, Peng Zeng, Dingning Ke, and Tianyou Peng. Synthesis of fluorinated ZnFe₂O₄ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry*, 20(18):3665, 2010.
- [83] Yudith Ortega López, Hugo Medina Vázquez, Jesús Salinas Gutiérrez, Vanessa Guzmán Velderrain, Alejandro López Ortiz, and Virginia Collins Martínez. Synthesis method effect of CoFe₂O₄ on its photocatalytic properties for H₂ production from water and visible light. *Journal of Nanomaterials*, 2015:1–9, 2015.
- [84] J.L. Domínguez-Arvizu, J.A. Jiménez-Miramontes, J.M. Salinas-Gutiérrez, M.J. Meléndez-Zaragoza, A. López-Ortiz, and V. Collins-Martínez. Optical properties determination of NiFe₂O₄ nanoparticles and their photocatalytic evaluation towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51):30242–30248, dec 2017.
- [85] Kelly Pemartin, Conxita Solans, J. Alvarez-Quintana, and Margarita Sanchez-Dominguez. Synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 451:161–171, jun 2014.
- [86] Carolina Aubery, Conxita Solans, and Margarita Sanchez-Dominguez. Tuning high aqueous phase uptake in nonionic water-in-oil microemulsions for the synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles: Phase behavior, characterization, and nanoparticle synthesis. *Langmuir*, 27(23):14005–14013, dec 2011.
- [87] Pulickel M. Ajayan. Bulk metal and ceramics nanocomposites. In *Nanocomposite Science and Technology*, pages 1–75. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

Referencias

- [88] Roland Marschall. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. *Advanced Functional Materials*, 24(17):2421–2440, dec 2013.
- [89] Yean Ling Pang, Steven Lim, Hwai Chyuan Ong, and Wen Tong Chong. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. *Ceramics International*, 42(1):9–34, jan 2016.
- [90] M. Stefan, O. Pana, C. Leostean, C. Bele, D. Silipas, M. Senila, and E. Gautron. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 - TiO_2 core-shell nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 116(11):114312, sep 2014.
- [91] S. Bhaduri and S. B. Bhaduri. Recent developments in ceramic nanocomposites. *JOM*, 50(1):44–51, jan 1998.
- [92] Michael Dahl, Yiding Liu, and Yadong Yin. Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chemical Reviews*, 114(19):9853–9889, jul 2014.
- [93] Shouhu Xuan, Wanquan Jiang, Xinglong Gong, Yuan Hu, and Zuyao Chen. Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hollow spheres: Fabrication and photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(2):553–558, jan 2009.
- [94] Choonyian Haw, Weesiong Chiu, Saadah Abdul Rahman, Poisim Khiew, Shahidan Radiman, Roslan Abdul Shukor, Muhammad Azmi Abdul Hamid, and Naziri Ghazali. The design of new magnetic-photocatalyst nanocomposites (CoFe_2O_4 - TiO_2) as smart nanomaterials for recyclable-photocatalysis applications. *New Journal of Chemistry*, 40(2):1124–1136, 2016.
- [95] Zhi hao Yuan and Li de Zhang. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry*, 11(4):1265–1268, 2001.
- [96] Yang Hou, Xinyong Li, Qidong Zhao, Xie Quan, and Guohua Chen. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe_2O_4 -modified TiO_2 nanotube array electrode under visible light irradiation. *Environmental Science & Technology*, 44(13):5098–5103, jul 2010.

Referencias

- [97] Liping Chen, Shuo Li, Zhipeng Liu, Yongchun Lu, Dejun Wang, Yanhong Lin, and Tengfeng Xie. Surface photovoltage phase spectra for analysing the photogenerated charge transfer and photocatalytic activity of ZnFe₂O₄-TiO₂ nanotube arrays. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(34):14262, 2013.
- [98] Andris Šutka, Martins Millers, Nicola Döbelin, Rainer Pärna, Martins Vanags, Mihael Maiorov, Janis Kleperis, Tanel Käämbre, Urmas Joost, Ergo Nõmmiste, Vambola Kisand, and Maris Knite. Photocatalytic activity of anatase-nickel ferrite heterostructures. *physica status solidi (a)*, 212(4):796–803, jan 2015.
- [99] Hyun Soo Kim, Dongjin Kim, Byeong Sub Kwak, Gi Bo Han, Myeong-Heon Um, and Misook Kang. Synthesis of magnetically separable core@shell structured NiFe₂O₄@TiO₂ nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 243:272–279, may 2014.
- [100] Henrique A.J.L. Mourão, Andréa R. Malagutti, and Caue Ribeiro. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine b in water. *Applied Catalysis A: General*, 382(2):284–292, jul 2010.
- [101] Panneerselvam Sathishkumar, Ramalinga Viswanathan Mangalaraja, Sambandam Anandan, and Muthupandian Ashokkumar. CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of reactive red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors. *Chemical Engineering Journal*, 220:302–310, mar 2013.
- [102] Jingqiang Pan, Xinyong Li, Qidong Zhao, Tingting Li, Moses Tade, and Shaomin Liu. Construction of mn_{0.5}zn_{0.5}fe₂o₄ modified TiO₂ nanotube array nanocomposite electrodes and their photoelectrocatalytic performance in the degradation of 2,4-DCP. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(23):6025–6034, 2015.
- [103] Lei Zhang, Yiming He, Ying Wu, and Tinghua Wu. Photocatalytic degradation of RhB over MgFe₂O₄/TiO₂ composite materials. *Materials Science and Engineering: B*, 176(18):1497–1504, nov 2011.

Referencias

- [104] A. Kezzim, N. Nasrallah, A. Abdi, and M. Trari. Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system CuFe₂O₄/TiO₂. *Energy Conversion and Management*, 52(8-9):2800–2806, aug 2011.
- [105] Anil Kumar Reddy Police, Srinivas Basavaraju, Durga Kumari Valluri, Shankar Muthukonda V., Subrahmanyam Machiraju, and Jae Sung Lee. CaFe₂O₄ sensitized hierarchical TiO₂ photo composite for hydrogen production under solar light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 247:152–160, jul 2014.
- [106] Wuyou Fu, Haibin Yang, Minghua Li, Minghui Li, Nan Yang, and Guangtian Zou. Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Materials Letters*, 59(27):3530–3534, nov 2005.
- [107] Bjorn Lindman and SE Friberg. *Microemulsions: A historical overview. Handbook of microemulsion science and technology*. CRC Press, 1999.
- [108] Paul D. I. Fletcher, Andrew M. Howe, and Brian H. Robinson. The kinetics of solubilisate exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 83(4):985, 1987.
- [109] Stephen Clark, Paul D. I. Fletcher, and Xilin Ye. Interdroplet exchange rates of water-in-oil and oil-in-water microemulsion droplets stabilized by pentaoxyethylene monododecyl ether. *Langmuir*, 6(7):1301–1309, jul 1990.
- [110] Magali Boutonnet, Jerzy Kizling, Per Stenius, and Gilbert Maire. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 5(3):209–225, nov 1982.
- [111] Margarita Sanchez-Dominguez, Leonarda F. Liotta, Gabriella Di Carlo, Giuseppe Pantaleo, Anna M. Venezia, Conxita Solans, and Magali Boutonnet. Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation. *Catalysis Today*, 158(1-2):35–43, dec 2010.
- [112] Kelly Pemartin, Conxita Solans, German Vidal-Lopez, and Margarita

Referencias

- Sanchez-Dominguez. Synthesis of ZnO and ZnO₂ nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method. *Chemistry Letters*, 41(10):1032–1034, oct 2012.
- [113] Carmen Tiseanu, Vasile I. Parvulescu, Margarita Sanchez-Dominguez, and Magali Boutonnet. Temperature induced conversion from surface to “bulk” sites in eu₃-impregnated ceo₂ nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 112(1):013521, jul 2012.
- [114] Kelly Pemartin-Biernath, Andrea Vela-González, Maira Moreno-Trejo, César Leyva-Porras, Iván Castañeda-Reyna, Isaías Juárez-Ramírez, Conxita Solans, and Margarita Sánchez-Domínguez. Synthesis of mixed cu/ce oxide nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method. *Materials*, 9(6):480, jun 2016.
- [115] C Huang. Preparation and characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites. *Solid State Ionics*, 84(3-4):249–258, apr 1996.
- [116] Vijaykumar V. Paike, Prashant S. Niphadkar, Vijay V. Bokade, and Praphulla N. Joshi. Synthesis of spinel cofe₂o₄ via the co-precipitation method using tetraalkyl ammonium hydroxides as precipitating agents. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(9):3009–3012, sep 2007.
- [117] Evangelin Hutamaningtyas, Utari, Suharyana, Budi Purnama, and Agung Tri Wijayanta. Effects of the synthesis temperature on the crystalline structure and the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared via coprecipitation. *Journal of the Korean Physical Society*, 69(4):584–588, aug 2016.
- [118] Rohollah Safi, Ali Ghasemi, Reza Shoja-Razavi, and Majid Tavousi. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 396:288–294, dec 2015.
- [119] Z. Ž. Lazarević, Č. Jovalekić, A. Milutinović, D. Sekulić, V. N. Ivanovski, A. Rečnik, B. Cekić, and N. Ž. Romčević. Nanodimensional spinel NiFe₂o₄ and ZnFe₂o₄ ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis. *Journal of Applied Physics*, 113(18):187221, may 2013.
- [120] Rekha Dom, R. Subasri, Neha Y. Hebalkar, A. Sadananda Chary, and Pramod H. Borse. Synthesis of a hydrogen producing nanocrystalline ZnFe₂o₄ visible

Referencias

- light photocatalyst using a rapid microwave irradiation method. *RSC Advances*, 2(33):12782, 2012.
- [121] K. Kombaiah, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, and M. Bououdina. Optical, magnetic and structural properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by conventional and microwave assisted combustion method: A comparative investigation. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 129:57–68, jan 2017.
- [122] Hüseyin Kavas, Nermin Kasapoğlu, Abdülhadi Baykal, and Yüksel Köseoğlu. Characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by various methods. *Chemical Papers*, 63(4), jan 2009.
- [123] Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W.M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St.C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, mn, fe, co and ni. *Applied Surface Science*, 257(7):2717–2730, jan 2011.
- [124] W. P. Wang, H. Yang, T. Xian, and J. L. Jiang. Xps and magnetic properties of coFe₂O₄ nanoparticles synthesized by a polyacrylamide gel route. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 53(9):1586–1589, 2012.
- [125] Andris Šutka, Tanel Käämbre, Rainer Pärna, Nicola Döbelin, Martins Vanags, Krisjanis Smits, and Vambola Kisand. Ag sensitized TiO₂ and NiFe₂O₄ three-component nanoheterostructures: synthesis, electronic structure and strongly enhanced visible light photocatalytic activity. *RSC Advances*, 6(23):18834–18842, 2016.
- [126] C. Klewe, M. Meinert, A. Boehnke, K. Kuepper, E. Arenholz, A. Gupta, J.-M. Schmalhorst, T. Kuschel, and G. Reiss. Physical characteristics and cation distribution of NiFe₂O₄ thin films with high resistivity prepared by reactive co-sputtering. *Journal of Applied Physics*, 115(12):123903, mar 2014.
- [127] Rahiem Davon Slaton, In-Tae Bae, Patrick S. Lutz, Laxmikant Pathade, and Mathew M. Maye. The transformation of α -Fe nanoparticles into multi-domain FeNi–m₃O₄ (m = Fe, Ni) heterostructures by galvanic exchange. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(24):6367–6375, 2015.

Referencias

- [128] Yongsheng Guo, Ningsi Zhang, Xin Wang, Qinfeng Qian, Shiyang Zhang, Zhaosheng Li, and Zhigang Zou. A facile spray pyrolysis method to prepare Ti-doped ZnFe₂O₄ for boosting photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16):7571–7577, 2017.
- [129] A Šutka, R Pärna, J Kleperis, T Käämbre, I Pavlovskā, V Korsaks, K Malnieks, L Grinberga, and V Kisand. Photocatalytic activity of non-stoichiometric ZnFe₂O₄ under visible light irradiation. *Physica Scripta*, 89(4):044011, feb 2014.
- [130] M J Akhtar, M Nadeem, S Javaid, and M Atif. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe₂O₄ investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(40):405303, sep 2009.
- [131] Hao Yang, Yanchao Mao, Mingyang Li, Peng Liu, and Yexiang Tong. Electrochemical synthesis of CoFe₂O₄ porous nanosheets for visible light driven photoelectrochemical applications. *New Journal of Chemistry*, 37(10):2965, 2013.
- [132] Charanjit Singh, Sheenu Jauhar, Vinod Kumar, Jagdish Singh, and Sonal Singhal. Synthesis of zinc substituted cobalt ferrites via reverse micelle technique involving in situ template formation: A study on their structural, magnetic, optical and catalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 156:188–197, apr 2015.
- [133] Raluca Dumitru, Florica Papa, Ioan Balint, Daniela C. Culita, Cornel Munteanu, Nicolae Stanica, Adelina Ianculescu, Lucian Diamandescu, and Oana Carp. Mesoporous cobalt ferrite: A rival of platinum catalyst in methane combustion reaction. *Applied Catalysis A: General*, 467:178–186, oct 2013.
- [134] A. C. F. M. Costa, R. T. Lula, R. H. G. A. Kiminami, L. F. V. Gama, A. A. de Jesus, and H. M. C. Andrade. Preparation of nanostructured NiFe₂O₄ catalysts by combustion reaction. *Journal of Materials Science*, 41(15):4871–4875, may 2006.
- [135] Ana Cristina F.M. Costa, L. Gama, M.R. Morelli, and Ruth H.G.A. Kiminami. Nickel ferrite: Combustion synthesis, characterization and magnetic properties. *Materials Science Forum*, 498-499:618–623, 2005.
- [136] Rekha Dom, A. Sadananda Chary, Raghavan Subasri, Neha Y. Hebalkar, and Pramod H. Borse. Solar hydrogen generation from spinel ZnFe₂O₄ photocatalyst:

Referencias

- effect of synthesis methods. *International Journal of Energy Research*, 39(10):1378–1390, apr 2015.
- [137] M.A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, and A.I. Páez. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1-3):177–182, may 2002.
- [138] Rui Ding, LeiLei Lv, Li Qi, Mingjun Jia, and Hongyu Wang. A facile hard-templating synthesis of mesoporous spinel CoFe₂O₄ nanostructures as promising electrocatalysts for the H₂O₂ reduction reaction. *RSC Adv.*, 4(4):1754–1760, 2014.
- [139] Yinglin Wang, Fangmeng Liu, Qiuyue Yang, Yuan Gao, Peng Sun, Tong Zhang, and Geyu Lu. Mesoporous ZnFe₂O₄ prepared through hard template and its acetone sensing properties. *Materials Letters*, 183:378–381, nov 2016.
- [140] Tetiana Tatarchuk, Mohamed Bououdina, Wojciech Macyk, Olexander Shyichuk, Natalia Paliychuk, Ivan Yaremiy, Basma Al-Najar, and Michał Pacia. Structural, optical, and magnetic properties of Zn-doped CoFe₂O₄ nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), feb 2017.
- [141] Charanjit Singh, Ankita Goyal, and Sonal Singhal. Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes. *Nanoscale*, 6(14):7959–7970, 2014.
- [142] Rosendo López and Ricardo Gómez. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1):1–7, sep 2011.
- [143] Andreia Molea, Violeta Popescu, Neil A. Rowson, and Adrian M. Dinescu. Influence of pH on the formulation of TiO₂ nano-crystalline powders with high photocatalytic activity. *Powder Technology*, 253:22–28, feb 2014.
- [144] Sagrario M. Montemayor, L.A. García-Cerda, and J.R. Torres-Lubián. Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method. *Materials Letters*, 59(8-9):1056–1060, apr 2005.

Referencias

- [145] P. Pulišová, J. Kováč, A. Voigt, and P. Raschman. Structure and magnetic properties of co and ni nano-ferrites prepared by a two step direct microemulsions synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341:93–99, sep 2013.
- [146] V. Pillai and D.O. Shah. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 163(1-2):243–248, oct 1996.
- [147] M. Sajjia, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman, and A.G. Olabi. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process. *Ceramics International*, 40(1):1147–1154, jan 2014.
- [148] Liane M. Rossi, Natalia J. S. Costa, Fernanda P. Silva, and Robert Wojcieszak. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*, 16(6):2906, 2014.
- [149] Frank J. Owens Charles P. Poole. *Introduction to Nanotechnology*. JOHN WILEY & SONS INC, 2003.
- [150] S. Manjura Hoque, Md. Sazzad Hossain, Shamima Choudhury, S. Akhter, and F. Hyder. Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ nanoparticles and its biomedical applications. *Materials Letters*, 162:60–63, jan 2016.
- [151] Daliya S. Mathew and Ruey-Shin Juang. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129(1-3):51–65, may 2007.
- [152] Mahmoud Goodarz Naseri, Elias B. Saion, and Ahmad Kamali. An overview on nanocrystalline ZnFe₂O₄, MnFe₂O₄, and CoFe₂O₄ synthesized by a thermal treatment method. *ISRN Nanotechnology*, 2012:1–11, 2012.
- [153] R.S. Melo, F.C. Silva, K.R.M. Moura, A.S. de Menezes, and F.S.M. Sinfrônio. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381:109–115, may 2015.
- [154] Priti A. Mangrulkar, Vivek Polshettiwar, Nitin K. Labhsetwar, Rajender S. Varma, and Sadhana S. Rayalu. Nano-ferrites for water splitting: unprecedented high

Referencias

- photocatalytic hydrogen production under visible light. *Nanoscale*, 4(16):5202, 2012.
- [155] Meng-Yu Xie, Kang-Yang Su, Xin-Yuan Peng, Ren-Jang Wu, Murthy Chavali, and Wei-Chen Chang. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO₂-ZnO under visible light. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70:161–167, jan 2017.
- [156] Hansheng Li, Yaping Zhang, Shiyong Wang, Qin Wu, and Changhao Liu. Study on nanomagnets supported TiO₂ photocatalysts prepared by a sol-gel process in reverse microemulsion combining with solvent-thermal technique. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3):1045–1053, sep 2009.
- [157] Paruchai Pongwan, Burapat Inceesungvorn, Sukon Phanichphant, Wiyong Kangwansupamonkon, and Natda Wetchakun. Synthesis and characterization of a magnetically separable CoFe₂O₄/TiO₂ nanocomposite for the photomineralization of formic acid. *Ferroelectrics*, 453(1):133–140, jan 2013.
- [158] Yuan Gao, Baohua Chen, Hulin Li, and Yongxiang Ma. Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 80(1):348–355, apr 2003.
- [159] Mohamed Abbas, B. Parvatheeswara Rao, Venu Reddy, and CheolGi Kim. Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation. *Ceramics International*, 40(7):11177–11186, aug 2014.
- [160] P. Raju and S. R. Murthy. Microwave-hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄-TiO₂ nanocomposites. *Advanced Materials Letters*, 4(1):99–105, jan 2013.
- [161] Cong-Ju Li, Jiao-Na Wang, Bin Wang, Jian Ru Gong, and Zhang Lin. Direct formation of reusable TiO₂/CoFe₂O₄ heterogeneous photocatalytic fibers via two-spinneret electrospinning. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(3):2496–2502, mar 2012.
- [162] Hesham Hamad, Mona Abd El-Latif, Abd El-Hady Kashyout, Wagih Sadik, and Mohamed Feteiha. Synthesis and characterization of core-shell-shell magnetic

Referencias

- (CoFe₂O₄–SiO₂–TiO₂) nanocomposites and TiO₂ nanoparticles for the evaluation of photocatalytic activity under UV and visible irradiation. *New Journal of Chemistry*, 39(4):3116–3128, 2015.
- [163] F.A. Harraz, R.M. Mohamed, M.M. Rashad, Y.C. Wang, and W. Sigmund. Magnetic nanocomposite based on titania–silica/cobalt ferrite for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Ceramics International*, 40(1):375–384, jan 2014.
- [164] Wei Wu, Xiangheng Xiao, Shaofeng Zhang, Feng Ren, and Changzhong Jiang. Facile method to synthesize magnetic iron oxides/TiO₂ hybrid nanoparticles and their photodegradation application of methylene blue. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):533, 2011.